ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Extension, à des cas où le fond est courbe, du mode d'écoulement qui se conserve dans une nappe d'eaux d'infiltration reposant sur un fond plat.* Note de M. J. **Boussinesq.**

« I. On est conduit à d'intéressants résultats d'Analyse, sinon même à un procédé d'intégration des équations aux dérivées partielles inconnu jusqu'ici dans la Physique mathématique, en essayant d'étendre, à certains cas où la profondeur H d'une nappe d'eaux d'infiltration, sous le plan horizontal du seuil de la source alimentée par cette nappe, cesse d'être nulle pour devenir une fonction donnée de x et de y, le mode *stable* d'écoulement dans lequel l'altitude h de la superficie, au-dessus du même plan, est le produit d'une fonction positive, parfaitement déterminée, ζ, de x et de y, par l'inverse de la somme $\tau = \tau_0 + t$, exprimant le temps compté à partir d'une origine plus ancienne, d'une quantité arbitraire τ_0, que le début du phénomène.

» La fonction ζ satisfait aux relations

$$(1) \quad \frac{d}{dx}\left(\mathrm{K}\zeta\frac{d\zeta}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(\mathrm{K}\zeta\frac{d\zeta}{dy}\right) = -\mu\zeta, \qquad (\text{au contour})\left(\zeta \text{ ou } \frac{d\zeta}{dn}\right) = 0,$$

alors que, dans le cas général d'un fond courbe, l'altitude h de la nappe est régie, à partir de valeurs *initiales* arbitrairement données en x et y (pour $\tau = \tau_0$), par l'équation indéfinie et les relations adjointes

$$(2) \quad \begin{cases} \mu\dfrac{dh}{d\tau} = \dfrac{d}{dx}\left[\mathrm{K}(\mathrm{H}+h)\dfrac{dh}{dx}\right] + \dfrac{d}{dy}\left[\mathrm{K}(\mathrm{H}+h)\dfrac{dh}{dy}\right], \\ (\text{au contour})\left(h \text{ ou } \dfrac{dh}{dn}\right) = 0. \end{cases}$$

» II. A la condition de rendre la fonction T du temps τ un peu plus compliquée que l'inverse de τ, un mode d'écoulement *se conservant*, ou exprimé par la formule $h = \zeta T$, reste possible quand la profondeur H de la nappe sous le seuil est partout proportionnelle à ζ. Posons, en effet, tout à la fois, dans (2), si k est une constante positive quelconque,

$$(3)\quad H = k\zeta,\quad h = \zeta T;\quad \text{d'où}\quad H + h = (k + T)\zeta,\quad \frac{dh}{d(x, y)} = T\frac{d\zeta}{d(x, y)}.$$

» Les conditions (2) au contour ne cessent pas d'être satisfaites; et l'équation indéfinie (2) devient, en éliminant par (1) les dérivées de ζ,

$$T' + T(k + T) = 0, \qquad \text{ou} \qquad \frac{d}{d\tau}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{k}\right) = k\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{k}\right).$$

» Intégrée de manière que T fût infini à l'époque $\tau = 0$ (toujours antérieure à l'instant τ_0 de début du phénomène), cette équation donne

$$(4) \qquad T = \frac{ke^{-k\tau}}{1 - e^{-k\tau}} = \frac{k\psi}{1 - \psi},$$

si l'on pose

$$(4\,bis) \qquad \psi = e^{-k\tau};\qquad \text{d'où}\qquad \frac{d}{d\tau} = -k\psi\frac{d}{d\psi}.$$

» III. Mais, pour savoir si la forme $h = \zeta T$ est encore stable, il faut étudier les expressions, qui en sont voisines, de la fonction h de x, y et τ, expressions que nous écrirons

$$(5) \qquad h = \zeta T + \zeta^{-\psi}\varepsilon = \frac{k\zeta\psi}{1 - \psi} + \zeta^{-\psi}\varepsilon,$$

avec ε fonction de x, y et τ donnée initialement *très petite*. Il en résulte

$$(H + h)\frac{dh}{d(x, y)} = \frac{k^2\psi}{(1 - \psi)^2}\zeta\frac{d\zeta}{d(x, y)} + \frac{k\zeta^{1-\psi}}{1 - \psi}\frac{d\varepsilon}{d(x, y)}.$$

» Alors les relations (2), débarrassées des termes où ne figure pas ε, deviennent

$$(6)\quad \begin{cases} -\mu\psi(1 - \psi)\dfrac{d.\zeta^{-\psi}\varepsilon}{d\psi} = \dfrac{d}{dx}\left(K\,\zeta^{1-\psi}\dfrac{d\varepsilon}{dx}\right) + \dfrac{d}{dy}\left(K\,\zeta^{1-\psi}\dfrac{d\varepsilon}{dy}\right), \\ (\text{au contour}) \qquad \left(\varepsilon \text{ ou } \dfrac{d\varepsilon}{dn}\right) = 0. \end{cases}$$

Ce sont les équations du refroidissement d'un certain corps diathermane,

dont la conductibilité, la capacité calorifique et le coefficient de rayonnement *varieraient avec le temps* τ, ou, par suite, avec ψ.

» Leur solution particulière la plus simple s'obtient en prenant la différence de deux formes voisines persistantes, c'est-à-dire en choisissant, comme expression de $\zeta^{-\psi}\varepsilon$, le produit de ζ par la dérivée de T en τ_0, identique à T' ou à $-T(k+T)$. Il vient ainsi, à un facteur constant près, si ε_1 désigne cette solution particulière, de signe invariable, et, par conséquent, *fondamentale*,

$$\varepsilon_1 = \frac{\psi\zeta^{1+\psi}}{(1-\psi)^2}. \tag{7}$$

» IV. Cela posé, ayant écrit les formules (6) avec ε_1 à la place de ε, multiplions par ε l'équation indéfinie en ε_1, et retranchons les résultats, du produit, par ε_1, de l'équation indéfinie (6) elle-même. Il viendra, en appelant u le quotient de ε par ε_1, ou posant

$$\varepsilon = \frac{\psi\zeta^{1+\psi}u}{(1-\psi)^2}, \tag{8}$$

l'équation indéfinie qui régit u :

$$-\mu\psi(1-\psi)\zeta^{2+\psi}\frac{du}{d\psi} = \frac{d}{dx}\left(K\zeta^{3+\psi}\frac{du}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(K\zeta^{3+\psi}\frac{du}{dy}\right). \tag{9}$$

» Bornons-nous au cas de nappes soit cylindriques, soit de révolution, où u varie seulement avec ζ et τ. Alors les produits $K\zeta^{3+\psi}\frac{du}{d(x,y)}$ deviennent $\left(K\zeta\frac{d\zeta}{d(x,y)}\right)\left(\zeta^{2+\psi}\frac{du}{d\zeta}\right)$, et la relation (9), divisée finalement par $\mu\zeta$, prend, vu l'équation indéfinie (1) en ζ, la forme

$$-\psi(1-\psi)\zeta^{1+\psi}\frac{du}{d\psi} = \frac{k}{\mu}(\Delta_1\zeta)^2\frac{d}{d\zeta}\left(\zeta^{2+\psi}\frac{du}{d\zeta}\right) - \left(\zeta^{2+\psi}\frac{du}{d\zeta}\right). \tag{10}$$

» V. Or, avec une nappe soit cylindrique, à coefficients K, μ constants, soit de révolution, à coefficients K, μ inverses de la distance à l'axe, ζ pourra, d'après la fin de ma dernière Note, être remplacé par une variable proportionnelle η, croissante de zéro à 1, et, $\frac{k}{\mu}(\Delta_1\zeta)^2$, être remplacé de même par $\frac{2}{3}\frac{1-\eta^3}{\eta^2}$. L'équation indéfinie en u sera donc

$$\frac{2}{\eta^2}\frac{d}{d\eta}\left(\eta^{2+\psi}\frac{du}{d\eta}\right) = 2\eta\frac{d}{d\eta}\left(\eta^{2+\psi}\frac{du}{d\eta}\right) + 3\left(\eta^{2+\psi}\frac{du}{d\eta}\right) - 3\psi(1-\psi)\eta^{1+\psi}\frac{du}{d\psi}. \tag{11}$$

Elle admet deux solutions particulières, en série, de la forme

$$(12)\qquad u = A\eta^{\alpha} + B\eta^{\alpha+3} + C\eta^{\alpha+6} + D\eta^{\alpha+9} + \ldots,$$

avec coefficients A, B, C, D, ... fonctions de ψ. Si l'on pose, en effet,

$$(13)\qquad \varphi(\lambda, \psi) = 2\lambda(\lambda + 1 + \psi), \qquad F(\lambda, \psi) = \lambda(2\lambda + 5 + 2\psi),$$

la substitution d'une telle série (12) dans (11) conduit, par l'identification des termes semblables en η dans les deux membres, d'abord, à prendre

$$(14)\qquad \varphi(\alpha, \psi) = 0, \qquad \text{c'est-à-dire } \alpha = \text{soit zéro, soit } -1 - \psi,$$

et, ensuite, à établir, entre les fonctions A, B, C, ... de ψ, le système d'équations différentielles linéaires

$$(15)\qquad \begin{cases} \varphi(\alpha + 3, \psi)B = F(\alpha, \psi)A \qquad - 3\psi(1 - \psi)A', \\ \varphi(\alpha + 6, \psi)C = F(\alpha + 3, \psi)B - 3\psi(1 - \psi)B', \\ \varphi(\alpha + 9, \psi)D = F(\alpha + 6, \psi)C - 3\psi(1 - \psi)C', \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

» Mais celle des deux séries où $\alpha = -1 - \psi$ rend indépendant de η le premier terme de l'expression correspondante (8) de ε. Par suite, la condition, $\varepsilon = 0$, relative à la limite $\eta = 0$, oblige à y annuler A, puis B, C, D, ... en vertu de (15); et il ne reste, pour exprimer u, que l'autre série, où $\alpha = 0$. L'on y aura $F(\alpha, \psi) = 0$.

» VI. D'autre part, la relation concernant la seconde limite $\eta = 1$ revient à annuler, à cette limite, le produit de $\sqrt{1 - \eta^3}$ par la dérivée en η de la série subsistante. Or le cas particulier, déjà traité, d'une nappe à fond plat où k est infiniment petit, et qu'on retrouverait ici comme cas limite en étudiant la fonction u au voisinage de $k\tau = 0$, c'est-à-dire de $\psi = 1$, montre que cette dérivée devient comparable à l'inverse même de $\sqrt{1 - \eta^3}$, *à moins qu'on ne réduise la série à un simple polynome, par l'annulation de tous ses coefficients venant après l'un quelconque d'entre eux*. Il faudra donc réduire aussi le système (15) soit à sa première équation, en posant $B = 0$, soit aux deux premières, en posant $C = 0$, soit aux trois premières, en annulant D, etc.

» Dans le premier cas, il vient $A' = 0$, ou $A = u = \text{const.}$, et la formule (8) redonne la solution simple fondamentale (7).

» Dans le second cas, à traiter pour avoir, comme on sait, l'expression asymptotique des petits écarts, les deux premières équations (15) de-

viennent

$$(16)\qquad \frac{B'}{B} = \frac{11+2\psi}{\psi(1-\psi)}, \qquad A' = -2\frac{4+\psi}{\psi(1-\psi)}B.$$

» Et elles donnent (à un facteur constant près), vu qu'on peut y annuler, pour $\psi = 0$, A en même temps que B, si l'on fait abstraction de la solution simple précédente $u =$ const. (déjà trouvée) :

$$(17)\qquad B = -\frac{\psi^{11}}{(1-\psi)^{13}}, \qquad A = 2\int_0^1 \frac{\psi^{10}(4+\psi)\,d\psi}{(1-\psi)^{14}}\,d\psi.$$

» Pour les petites valeurs du produit $k\tau$, alors que ψ est à peine inférieur à 1 (de $k\tau$), les deux coefficients B, A sont très grands, de l'ordre de $(1-\psi)^{-13}$ et, par suite, l'expression (8) de ε l'est, elle-même, de l'ordre de $(1-\psi)^{-15}$, comme l'indiquait implicitement la deuxième racine, $\beta' = 15$, obtenue dans ma dernière Note. Mais, ici où k n'est pas nul et où ψ tend vers zéro à mesure que τ grandit, B et A finissent par être sensiblement $-\psi^{11}$ et $\frac{8}{11}\psi^{11}$. On voit donc que les écarts $\zeta^{-\psi}\varepsilon$ donnés par (8) s'évanouiront comme ψ^{12}, alors que la partie régularisée ζT de h est, d'après (4), $\zeta k\psi$, ou décroît comme ψ. Ainsi les *écarts* s'atténueront comme le fait la douzième puissance de la *partie réglée* et, par conséquent, incomparablement plus vite que celle-ci. C'est bien dire que *la solution régulière est encore stable*.

» VII. Pour la $i^{\text{ième}}$ solution *simple*, le dernier coefficient, que j'appellerai I, du polynome (12) résulterait de l'équation

$$\frac{I'}{I} = \frac{F(3i-3,\psi)}{3\psi(1-\psi)} = (i-1)\frac{6i-1+2\psi}{\psi(1-\psi)}; \qquad \text{d'où} \qquad I = \frac{\psi^{(i-1)(6i-1)}}{(1-\psi)^{(i-1)(6i+1)}}.$$

» Or un calcul simple montre que, dans cette solution *spéciale*, le coefficient précédant I et, de proche en proche, tous les autres jusqu'à A, sont, aux deux limites $\psi = 1$ et $\psi = 0$, des mêmes ordres, soit de grandeur, soit de petitesse, que I, comme on l'a vu déjà ci-dessus pour A, dans les formules (17).

» Cette expression particulière de u est donc, quand ψ tend vers 1, de l'ordre de grandeur de la puissance $(i-1)(6i+1)^{\text{ième}}$ de l'inverse de $1-\psi$ et, quand ψ tend vers zéro, de l'ordre de petitesse de la puissance $(i-1)(6i-1)^{\text{ième}}$ de ψ.

» Ainsi, quoique les coefficients de l'équation indéfinie varient maintenant avec le temps τ, de véritables *solutions simples* continuent à exister, encore distinguées les unes des autres par leur *rapidité de variation et, en*

particulier, d'*évanouissement* lorsque τ grandit, rapidité *croissante avec leur numéro d'ordre*. Seulement, *elles ne sont plus le produit d'une fonction du temps par une fonction des coordonnées;* et leur allure est devenue beaucoup moins régulière, ou plus difficile à saisir [1]. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic.* Note de M. **Armand Gautier.**

« Au cours de mes publications sur la recherche et le dosage des faibles quantités d'arsenic [2], surtout lorsque j'ai voulu donner la preuve de l'existence normale et de la localisation de ce métalloïde dans les organes des animaux [3], j'ai dû vérifier, avant tout, le point important de savoir si la méthode de carbonisation azotosulfurique que j'emploie depuis 1875 permettait bien de recueillir la totalité de l'arsenic *sans aucune perte*. Dans ces derniers temps, j'ai montré que cette méthode est, en fait, assez précise pour permettre de retrouver sans perte 2 millièmes et peut-être 1 millième de milligramme d'arsenic ajoutés à 100^g ou 150^g de matière orga-

---

(1) En dehors du cas de proportionnalité de H à ζ, une expression de *h régularisée* et de grandeur *notable*, produit, ζT, d'une fonction ζ des coordonnées x et y par une fonction T du temps τ, est impossible. Car la division de l'équation indéfinie (2), soit par $\mu\zeta T^2$, soit par $\mu\zeta T$, suivie, chaque fois, de deux différentiations en τ, montre que les deux expressions

$$\frac{1}{\mu\zeta}\left[\frac{d}{dx}\left(KH\frac{d\zeta}{dx}\right)+\frac{d}{dy}\left(KH\frac{d\zeta}{dy}\right)\right],\quad \frac{1}{\mu\zeta}\left[\frac{d}{dx}\left(K\zeta\frac{d\zeta}{dx}\right)+\frac{d}{dy}\left(K\zeta\frac{d\zeta}{dy}\right)\right]$$

se réduisent nécessairement à deux constantes. Si donc k est le rapport de celles-ci, il vient

$$\frac{d}{dx}\left[K(H-k\zeta)\frac{d\zeta}{dx}\right]+\frac{d}{dy}\left[K(H-k\zeta)\frac{d\zeta}{dy}\right]=0,$$

équation entraînant, au moins dans les deux cas d'une nappe cylindrique et d'une nappe de révolution (pourvues toujours supérieurement d'un plan tangent horizontal), l'annulation, soit de $H-k\zeta$, soit de la dérivée de ζ, c'est-à-dire ou la proportionnalité de H à ζ, ou l'équilibre de la nappe liquide.

(2) Voir *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 239. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII, p. 384.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 929 et 936; t. CXXX, p. 284; t. CXXXIV, p. 1394, et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 135 et 833.

nique animale ou végétale, soit à 50 ou 100 millions de fois son poids de matière organique étrangère [1].

» Il ne semblerait donc pas qu'il y ait lieu d'essayer de perfectionner une méthode aussi exacte. Cependant, elle est si délicate à appliquer, surtout, elle met en œuvre tant de substances diverses (eau distillée, acides sulfurique et nitrique, hydrogène sulfuré, ammoniaque, acide sulfureux et bisulfites, zinc, etc.) qu'il peut rester quelque incertitude, lorsqu'il s'agit d'affirmer l'existence de doses extrêmement faibles d'arsenic, 1 millième de milligramme, par exemple, dans des quantités relativement très grandes de matières animales ou végétales où ces réactifs servent à le rechercher. J'ai trouvé, en effet, que l'eau distillée, l'ammoniaque prétendue pure, l'acide nitrique, l'acide sulfureux en solution et, surtout, l'hydrogène sulfuré le mieux lavé, autant de réactifs employés dans la recherche de l'arsenic, contiennent toujours des traces de ce métalloïde. Dans les expériences que je viens de terminer, malgré la purification de tous ces réactifs, j'ai constaté que la quantité totale introduite par eux tous pour une recherche d'arsenic dans 100^g de muscle ou de jaune d'œuf, par exemple, variait de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de millième de milligramme.

» Une autre raison m'a fait essayer de modifier et perfectionner mon ancienne méthode. Elle n'est pas applicable lorsqu'il s'agit de retrouver l'arsenic dans des substances très riches en chlorures solubles telles que l'eau de mer, les eaux minérales chlorurées, les viandes salées, le sel de cuisine, etc. ou dans les solutions trop riches en fer, ainsi qu'on le verra. Quoi qu'on fasse, l'arsenic est en partie perdu dans ces divers cas, soit à l'état de chlorure qui échappe même à l'eau alcalinisée, soit à l'état de sulfarséniure de fer.

» La méthode nouvelle que je vais exposer est d'une extrême simplicité et d'une précision surprenante. Elle peut être employée à la recherche des traces d'arsenic normal dans les organes, ou lorsqu'il s'agit d'expertises légales, mais je me bornerai, pour le moment, à exposer sa marche et ses résultats pour les cas où les anciennes méthodes sont inapplicables ou incertaines.

» Elle est fondée, en principe, sur l'observation bien connue que lorsque l'arsenic existe, même en petite quantité, à côté du fer, dans une eau potable ou minérale, le fer, en s'oxydant et se précipitant, entraîne toujours avec lui tout ou partie de cet arsenic.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIX, p. 639.

» Mes recherches nouvelles démontrent que cette aptitude du fer est absolue et que cet entraînement de l'arsenic par le sous-sel polyferrique qui se forme est si complet, dans les conditions expérimentales où je me place, que $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'arsenic, ajouté sous forme d'arsénites ou d'arséniates à un litre d'eau pure, ou chargée de sel marin ou d'autres sels, *est entièrement enlevé par le fer et peut être exactement dosé*.

» Je prépare mon réactif de la façon suivante : 100^g de sulfate ferreux commercial sont dissous dans 500^g d'eau distillée avec addition de 25^g de SO^4H^2 pur; cette solution est traitée par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir, filtre et oxyde à chaud le sel ferreux par 28^g d'acide nitrique exempt d'arsenic. De la solution, on précipite ensuite l'hydrate ferrique par l'ammoniaque purifiée d'arsenic, et après lavage on redissout *à froid* cet hydrate dans l'acide sulfurique pur étendu. Ce sulfate ferrique contient encore des traces d'arsenic très sensibles (trouvé : 0^{mg},002 à 0^{mg},003 d'arsenic pour 3 grammes Fe^2O^3). On les enlève en faisant digérer deux jours la solution ferrique avec de la grenaille de zinc pur et portant à l'ébullition dans le vide (*P. Clausmann*). On réoxyde alors le sel par un peu d'acide nitrique et sulfurique et l'on en précipite l'hydrate ferrique par un léger excès d'ammoniaque pure qui redissout l'oxyde de zinc. Il ne reste plus qu'à laver à l'eau et ajouter à l'hydrate ferrique de l'acide sulfurique pur étendu et froid. 100 centimètres cubes de ce réactif, contenant 30 grammes Fe^2O^3 au litre, m'ont donné un anneau correspondant à moins de $\frac{1}{2}$ millième de milligramme d'arsenic.

» Voici maintenant les constatations que j'ai pu faire avec ce précieux réactif. Si l'on prend 2 litres d'eau distillée et qu'on les évapore en présence de 40^g d'acide nitrique et 10^g d'acide sulfurique sensiblement exempts d'arsenic [1] et si, après avoir chauffé jusqu'à commencement d'apparition des vapeurs sulfuriques, on étend d'eau et verse dans l'appareil de Marsh, on obtient :

	Arsenic par litre.
Eau distillée à l'alambic de cuivre étamé...............	0^{mg},0007
Eau distillée à la cornue de verre, après addition de 5^g, pour 1000^g d'eau, de CO^3Na^2 pur....................	0^{mg},0011

» 1 litre de cette eau, si faiblement arsénicale, est porté à l'ébullition après addition de 5$^{cm^3}$ de la solution ferrique précédente; après refroidissement on sature par quelques gouttes d'ammoniaque pure et, après

(1) Ils contenaient ensemble à peine 0^{mg},0001 d'arsenic.

avoir fait bouillir encore quelques instants, on filtre. La liqueur filtrée totale, évaporée en présence d'acide nitrique et sulfurique pur, est chauffée jusqu'au départ de l'acide nitrique, étendue d'eau et versée dans l'appareil de Marsh. *Elle ne donne plus trace d'arsenic* (1).

» A 2 litres de cette eau ainsi complètement privée d'arsenic on ajoute $0^{mg},002$ d'arsenic (2 millièmes de milligramme d'arsenic) sous forme d'arsénite de soude, puis 5 cent. cubes de la liqueur ferrique ci-dessus. On porte à l'ébullition, on alcalinise par quelques gouttes d'ammoniaque et l'on recueille le précipité qu'on dissout dans un léger excès d'acide sulfurique; *le sulfate ainsi formé est versé directement dans l'appareil de Marsh.* On obtient :

Arsenic ajouté aux 2 litres d'eau...	$0^{mg},002$
Arsenic trouvé	$0^{mg},002$

» La totalité de l'arsenic a donc été entraînée par le fer.

» Il en est de même si l'eau ainsi additionnée de 1 *milliardième* de son poids d'arsenic est évaporée au préalable au quart de son volume et traitée ensuite comme ci-dessus par le sel ferrique.

» Ainsi 1 *millième de milligramme d'arsenic par litre d'eau* est entièrement recueilli par le précipité ferrique qui se forme à chaud, et où l'arsenic peut être *exactement* et *directement* dosé à l'appareil de Marsh.

» Comme contre-épreuve de cette expérience, à 1 litre d'eau distillée on ajoute $0^{mg},050$ d'arsenic, puis 5 cent. cubes de la liqueur ferrique; on porte à l'ébullition, et l'on filtre après neutralisation par l'ammoniaque pure. La liqueur filtrée est additionnée comme ci-dessus de 20^{g} d'acide nitrique et 10^{g} d'acide sulfurique purs; on chasse l'eau et l'acide nitrique par la chaleur et l'on verse dans l'appareil de Marsh : *l'arsenic trouvé est totalement nul.*

» Ainsi le sel polyferrique qui se précipite dans ces conditions entraîne si bien la totalité de l'arsenic présent qu'on n'en retrouve plus *la moindre trace* dans la liqueur et qu'une dose aussi faible qu'un millième de milligramme par litre d'eau peut être ainsi exactement recueillie et dosée.

» Cette méthode permet donc de séparer et mesurer exactement une substance qui représente la *milliardième* partie de la masse en expérience.

» Je ne pense pas qu'il y ait jusqu'ici d'exemple, dans les Sciences expé-

(1) Du moins plus de trace appréciable, c'est-à-dire une quantité inférieure à $0^{mg},00033$ de As.

rimentales ou d'observation, d'une autre détermination se faisant avec un degré de précision qui permette de mesurer une valeur *un milliard de fois plus petite que celle à laquelle il s'agit de la comparer.*

» Le dosage par cette méthode de traces d'arsenic, 1^{mg} à $0^{mg},001$ par litre d'eau pure ou additionnée de 300^{g} de sel marin pur, de 100^{g} de sulfate de potasse, de nitre, de chlorate de potasse, etc., se fait avec la même précision.

» Elle permet de retirer facilement l'arsenic des eaux de mer, du sel marin, des eaux minérales, des sels usuels, des acides et des bases, etc., avec une rapidité et une exactitude parfaites.

» Il faut seulement, s'il s'agit d'acides, de sels acides ou d'alcalis, les saturer au préalable. Pour les gaz sulfureux, sulfhydriques, etc., on les oxyde par barbotement dans l'acide nitrique chaud où l'on dose ensuite, comme il est dit ci-dessus, l'arsenic condensé et oxydé.

» Par cette nouvelle méthode, j'ai pu m'assurer aisément que l'arsenic existe dans l'eau distillée la plus pure (environ $0^{mg},001$ par litre), dans l'ammoniaque prétendue pure du commerce ($0^{mg},010$ par 100^{cm^3}), dans l'acide nitrique le mieux purifié d'arsenic, dans le nitre pur, dans le bicarbonate de soude pur, dans l'acide chlorhydrique pur, dans le chlorate de potasse fondu, dans le sel marin même fondu au rouge, dans l'hydrogène sulfuré parfaitement lavé provenant du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique pur ou non, dans l'acide sulfureux et les bisulfites, etc. Ces constatations montrent les causes d'erreurs multiples auxquelles on est exposé lorsqu'il s'agit de déterminer l'origine des traces d'arsenic que l'on trouve dans les organes.

» En ce qui touche à l'application de la nouvelle méthode à la recherche physiologique ou médico-légale de ce métalloïde, on peut, après avoir détruit les matières animales ou végétales par le mélange nitrosulfurique, reprendre le charbon azoté par l'eau bouillante, filtrer, refroidir, neutraliser *partiellement*, et ajouter le sel ferrique tant qu'il ne marque pas au ferrocyanure. Le précipité qui se forme à froid, dans ces conditions, n'entraîne pas d'arsenic. On filtre, on ajoute 5 cent. cubes du réactif ferrique pur et l'on porte la liqueur à l'ébullition. Après neutralisation par l'ammoniaque, on filtre encore, on redissout le précipité ferrique dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique purs, on chauffe tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses et qu'il reste de l'acide nitrique, on étend d'eau et *l'on verse directement dans l'appareil de Marsh.* Mais, pour réussir entièrement,

cette méthode demande, dans le cas particulier des matières animales ou végétales, une série de précautions minutieuses que je me réserve de faire ultérieurement connaître. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur les mouvements de torsion de l'œil dans les orientations du regard, l'orbite restant dans la position primaire.* Note de M. YVES DELAGE.

« Dans ma précédente Note (*Comptes rendus*, séance du 13 juillet 1903) j'ai étudié les mouvement de torsion de l'œil dans la rotation de l'orbite. On a vu que, pour l'étude de ces torsions, l'observateur est placé dans une caisse tournant autour d'un tourillon dont le prolongement passerait par la racine du nez.

» Dans une première série d'expériences, le tourillon était placé au milieu de la paroi postérieure de la caisse, de telle façon que son prolongement passait par le centre de gravité du système, ce qui facilitait l'équilibre de l'appareil. Mais, dans ce cas, l'axe de rotation passant par le milieu du dos de l'observateur et la lumière centrale étant sur le prolongement du tourillon, la ligne de regard n'était pas perpendiculaire au tableau dont cette lumière occupait le centre. Il en résultait que l'œil n'était jamais dans la position primaire. Aux points 0, 90, 180 et 270, le regard était dirigé en haut ou en bas, à droite ou à gauche, et l'œil était en position secondaire. Cela n'avait point d'inconvénient, tous les physiologistes s'accordant à admettre que, dans ces positions, l'œil ne subit aucune torsion. Mais en était-il de même pour les positions intermédiaires, lorsque le regard est dirigé en haut et à droite ou à gauche, ou en bas et à gauche ou à droite? Il était à craindre qu'il n'en fût pas ainsi, divers physiologistes admettant que, dans ces orientations obliques, l'œil subit une torsion. C'est pour éviter cette cause possible d'erreurs que j'ai finalement disposé le tourillon comme je l'ai indiqué dans la Note précédente.

» Cela m'a amené à rechercher si vraiment l'œil subit dans ces cas une torsion.

» L'existence d'une pareille torsion semble résulter de l'expérience bien connue de Ruete que je rappelle brièvement.

» Si, l'orbite étant dans la position primaire, on se procure une image accidentelle d'une ligne horizontale et qu'on porte le regard dans une des directions secondaires de manière à projeter l'image sur une tenture sur laquelle est dessiné un quadrillage

à raies verticales et horizontales, on constate que l'image accidentelle reste en coïncidence avec une des lignes horizontales : il n'y a donc pas eu de torsion de l'œil. Mais si l'on porte le regard dans une des directions tertiaires, il n'en est plus ainsi. Si, par exemple, on regarde avec l'œil droit, en haut et à droite, on voit que l'image accidentelle est oblique en bas et à gauche, comme si l'œil s'était tordu dans le sens indirect (inverse des aiguilles d'un cadran). D'où la croyance à cette torsion.

» Cette torsion est cependant bien improbable, l'orientation de l'œil, dans ce cas, se faisant avec participation du muscle petit oblique, qui a précisément pour action de faire tourner l'œil dans le sens direct.

» D'autre part, si l'on fait la même expérience avec l'image accidentelle d'une ligne verticale, on constate que celle-ci est inclinée en haut et à droite, comme si l'œil avait tourné dans le sens direct. L'œil ne peut cependant s'être tordu à la fois dans deux sens différents.

» Helmholtz, rapportant la situation de l'œil à celle du *plan de regard* (passant par la ligne de regard et par une droite joignant les centres optiques des deux yeux), déclare que l'inclinaison de l'image horizontale est seule semblable à celle de l'horizon rétinien par rapport au plan de regard, car l'intersection de l'horizon rétinien avec la tenture est l'image accidentelle de la ligne horizontale, telle qu'on la voit sur la tenture, et l'intersection du plan de regard avec la tenture est horizontale ; en sorte que l'angle de l'image accidentelle avec l'horizontale sur la tenture est dirigé dans le même sens que l'angle de l'horizon rétinien avec le plan de regard : c'est-à-dire que l'angle de torsion de l'œil est tel qu'il l'a indiqué.

» Au contraire, les lignes verticales de la tenture ne coïncident pas avec l'intersection de la tenture et d'un plan passant par la ligne de regard et perpendiculaire au plan de regard. Celui-ci est en effet, quand on regarde en haut, incliné en arrière, en sorte que son intersection avec la tenture est inclinée à droite quand on regarde à droite, à gauche quand on regarde à gauche. L'inclinaison de l'image verticale par rapport aux verticales de la tenture n'indique donc pas même, d'une façon certaine, l'obliquité de l'horizon rétinien par rapport au plan de regard.

» Tout cela est juste en ce qui concerne l'angle de l'horizon rétinien avec le plan de regard, mais ne nous dit pas si l'œil a réellement subi une torsion négative, de même ordre que celle que pourrait lui imprimer un muscle oblique agissant seul.

» Pour savoir ce qu'il en est, j'ai étudié par les procédés de la Géométrie et de la Trigonométrie ce que devient la projection, sur un plan per-

pendiculaire à la ligne de regard dans la position primaire, d'une croix tracée sur une sphère (l'œil), lorsque celle-ci prend toutes les positions possibles en tournant autour d'un axe passant par son centre et parallèle à la tenture, sans qu'il s'y adjoigne aucune torsion, c'est-à-dire aucune rotation autour d'un axe passant par son centre et perpendiculaire au plan de projection.

» J'ai reconnu ainsi que ces projections prennent précisément les positions de la croix sur la tenture dans l'expérience de Ruete. D'où cette conclusion que l'obliquité des branches de la croix projetée, dans l'expérience de Ruete, n'implique aucune torsion réelle du globe de l'œil.

» Mais, bien qu'il n'y ait aucune torsion du globe de l'œil, les plans cardinaux de l'œil, *horizon rétinien* (déterminé par le centre optique et la branche horizontale de la croix) et *sagittal rétinien* (déterminé par le centre optique et la branche verticale de la croix), ne restent pas pour cela horizontal et vertical. Dès que l'œil s'est placé dans une des positions tertiaires quelconque, ces plans deviennent obliques comme s'ils avaient tourné autour d'un axe antéro-postérieur, et *le sens de cette rotation est précisément l'inverse de celui qui a été admis* par la plupart des physiologistes, à la suite des recherches de Helmholtz.

» Ainsi, lorsque l'œil droit regarde en haut et à droite, l'horizon rétinien est incliné *vers la droite* comme s'il avait tourné dans le sens *direct* et non indirect; et la contradiction constatée plus haut, entre la rotation admise et les conditions anatomiques et physiologiques de l'appareil moteur de l'œil, disparaît.

» Cependant, Helmholtz n'a pas commis une réelle erreur : la torsion admise par lui est exacte si l'on rapporte, comme il l'a fait, la position de l'œil non aux plans cardinaux invariables dans l'espace, mais à un certain plan, mobile avec l'œil, qu'il a pris pour repère. Ce plan est le *plan de regard*, défini plus haut, dont l'intersection avec la tenture reste horizontale, quand l'œil se place dans une des positions secondaires ou tertiaires.

» Ainsi, lorsque l'œil droit regarde en haut et à droite, l'intersection du plan de regard avec la tenture restant horizontale tandis que celle de l'horizon rétinien est inclinée en bas et à gauche, ce dernier plan semble avoir tourné vers la gauche, dans le sens indirect, bien que, en réalité, il soit incliné vers la droite dans le sens direct.

» Cette rotation indirecte est *fictive;* la rotation *réelle* est directe.

» Helmholtz fait comme une personne qui conviendrait de désigner la position de la tête en prenant pour position initiale celle qu'elle aurait si

on l'avait, au préalable, fait tourner de 180° sens devant derrière. Quand quelqu'un tournerait la tête de 30° vers la droite, cette personne dirait qu'elle l'a tournée de 150° vers la gauche : logiquement, cette personne aurait raison ; pratiquement, ce serait absurde. C'est cette fâcheuse convention, fréquemment inaperçue, qui a été l'origine de la notion fausse qui a pris naissance.

» J'ai donné les formules des angles que forment les branches de la croix avec l'horizontale et la verticale. Si l'on appelle φ l'angle que fait l'axe de rotation avec l'horizontale, ω l'angle dont la ligne de regard a tourné autour de cet axe, α et β les angles des branches horizontale et verticale de la croix avec l'horizontale et la verticale, on a :

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{\operatorname{tang}\varphi\,(1-\cos\omega)}{\cos\omega + \operatorname{tang}^2\varphi},$$

$$\operatorname{tang}\beta = \frac{\cot\varphi\,(1-\cos\omega)}{\cos\omega + \cot^2\varphi}.$$

» Pour $\varphi = \omega = 45°$, valeur pratiquement maxima de ces variables, on a : $\alpha = \beta = 9°36'$.

» L'angle ρ que forme avec l'horizontale la ligne de plus grande pente de l'horizon rétinien est donné par la formule :

$$\cos\rho = 1 - \cos^2\varphi\,(1 - \cos\omega).$$

» Pour $\varphi = \omega = 45°$, on a : $\rho = 31°24'$.

» Cette inclinaison est loin d'être négligeable. »

PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle action produite par les rayons n et sur plusieurs faits relatifs à ces radiations.* Note de M. R. Blondlot.

« L'action des rayons *n* sur une petite flamme me donna l'idée d'essayer s'ils n'exerceraient pas une action analogue sur un corps solide incandescent. A cet effet, un fil de platine d'environ $0^{mm},1$ de diamètre et 15^{mm} de longueur, fut porté au rouge sombre par un courant électrique. Sur ce fil, on dirigea un faisceau de rayons *n* émis par un bec Auer à travers des écrans de bois et d'aluminium et concentrés par une lentille de quartz. On observait le fil à travers un verre dépoli fixé au même support que lui, à environ 3^{cm} en avant. En déplaçant le fil, on trouve une série de foyers, comme avec les autres procédés propres à déceler les rayons *n*. Le fil étant placé

à l'un de ces foyers, lorsque l'on interpose un écran de plomb, ou simplement la main, sur le trajet des rayons n, on voit la tache lumineuse formée sur le verre dépoli diminuer d'éclat; lorsque l'on enlève ces obstacles, la tache reprend son premier éclat. Ces actions ne semblent pas instantanées.

» J'ai généralisé les expériences précédentes en employant, au lieu d'un fil chauffé par un courant électrique, une lame de platine de $0^{mm},1$ d'épaisseur, inclinée de 45° sur le plan horizontal, portée partiellement au rouge sombre par une petite flamme de gaz placée par-dessous. Un faisceau horizontal des rayons n concentrés par une lentille était dirigé sur la face inférieure de la lame, de façon à produire un foyer à l'endroit chauffé; on observait la tache incandescente sur la face supérieure, sans interposition d'un verre dépoli. Les variations d'éclat sont exactement analogues à celles du fil. En observant, à travers un verre dépoli, l'intensité de l'éclairement produit sur la face inférieure de la lame de platine par l'ensemble de la tache incandescente de la lame et de la flamme, on constate des variations toutes pareilles. On obtient encore les mêmes résultats si, au lieu de faire tomber les rayons n sur la face inférieure de la lame, par conséquent du côté où se trouve la flamme destinée à l'échauffer, on les dirige sur la face supérieure.

» Les différents effets produits par les rayons n : action sur l'étincelle, sur la flamme, sur la phosphorescence, sur l'incandescence, conduisaient à penser que ces rayons pouvaient agir en échauffant les corps qui leur sont soumis. Pour soumettre cette question à l'expérience, j'installai une pile thermo-électrique de Rubens reliée à un galvanomètre à cuirasse. L'action des rayons n sur cet appareil a été absolument nulle, même dans les conditions les plus favorables, bien qu'une bougie placée à 12^{m} de la pile donnât une déviation de $0^{mm},5$ environ de l'échelle; j'ai opéré tant avec les rayons n provenant d'un bec Auer qu'avec ceux du soleil, le 3 juillet dernier, à l'heure de midi : les rayons n étaient très intenses, car en plaçant devant la pile un tube contenant du sulfure de calcium faiblement insolé, son éclat était de beaucoup augmenté et diminuait par l'interposition d'un écran de plomb ou de la main. M. H. Rubens a fait la même constatation, comme il a eu l'obligeance de me l'écrire; son appareil était encore beaucoup plus sensible que le mien. J'ai cru néanmoins utile de rechercher directement si le fil de platine incandescent ne s'échaufferait pas sous l'action des rayons n. Pour cela, j'ai eu recours à l'étude de sa résistance électrique. Le courant qui parcourt le fil est produit par 5 accumulateurs; à l'aide de rhéostats très résistants, on règle l'intensité de façon

que le fil de platine soit rouge sombre. Ce fil est tendu entre deux pinces massives de laiton A et B, qui sont reliées aux bornes d'un électromètre capillaire; sur l'un des fils de communication est intercalée une force électromotrice, réglable à volonté, produite par dérivation du circuit d'une pile auxiliaire; cette force électromotrice est réglée de façon que l'électromètre soit au zéro. Toute variation de la résistance du fil de platine produit une déviation de l'électromètre. Or, les rayons *n* ayant été dirigés sur le fil, on n'observa aucune déviation du ménisque; l'interposition d'un écran de plomb ou d'un papier mouillé restait sans aucun effet sur l'électromètre, bien que l'éclat du fil éprouvât les variations accoutumées. Cela vérifie bien que les rayons *n* n'élèvent pas sa température. Je me suis, du reste, assuré que la méthode était suffisamment sensible par les expériences suivantes. A l'aide d'un rhéostat à fil, un aide faisait varier la résistance du circuit comprenant le fil de platine et les accumulateurs, et, par là, l'intensité du courant, mais pas assez toutefois pour que l'observateur aperçût une variation de l'éclat du fil; malgré cela, l'électromètre était dévié de 3 divisions du micromètre oculaire. Voici encore un autre contrôle : une élévation de 1° de la température du fil changerait sa résistance dans le rapport $\frac{1,004}{1}$ environ; la différence entre les potentiels de A et de B changerait dans le même rapport, puisque, la résistance extérieure au fil étant très grande, l'intensité ne change pas; dans mes expériences, cette variation dévierait l'électromètre de 15 divisions. Comme on ne constatait absolument aucune déviation, et que l'on eût d'ailleurs pu apprécier aisément $\frac{1}{4}$ de division, l'élévation de température était certainement très inférieure à $\frac{1}{15} \times \frac{1}{4} = \frac{1}{60}$ de degré et, par conséquent, tout à fait insuffisante pour produire l'augmentation d'éclat observée. Il est ainsi surabondamment établi que l'augmentation d'éclat produite par les rayons *n* n'est pas due à une élévation de température.

» Dans les expériences sur une lame de platine qui ont été décrites plus haut, l'augmentation d'éclat se montrait sur les *deux faces* de la lame. Étant donné qu'il n'y a pas d'élévation de température, ce fait semble paradoxal : comme, en effet, les rayons *n* ne traversent pas le platine, il semblait qu'il ne dût y avoir d'action que sur la face de la lame qui leur est exposée. Pour tout concilier, il fallait supposer que les rayons *n*, qui ne traversent pas le platine froid, traversent le platine incandescent. J'ai alors repris l'appareil destiné à montrer l'action des rayons *n* sur une

petite flamme, puis, derrière la lentille de quartz, j'ai disposé une lame de platine plus grande que la lentille. L'interposition d'un écran de plomb *entre le platine et la source* ne produisait aucun effet sur la petite flamme, ce qui vérifie l'opacité du platine. La lame de platine ayant été ensuite portée au rouge, on constata que l'interposition de l'écran de plomb diminuait l'éclat de la petite flamme : les rayons *n* issus du bec Auer traversent donc le platine incandescent. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *Ollier*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 37,

M. Baccelli	obtient	32 suffrages
M. Calmette	»	4 »

Il y a un bulletin blanc.

M. **Baccelli**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Étude sur les déformations moléculaires d'un barreau d'acier soumis à la traction.* Mémoire de M. L. **Fraichet**. (Extrait.)

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

« *Conclusions.* — Les limites d'élasticité sont essentiellement fonction de l'écrouissage du métal. Cet écrouissage dépend lui-même de l'effort appliqué, de la durée de l'application de l'effort et du temps écoulé après cette application.

» La limite élastique que nous déterminons par notre méthode correspond seulement aux premiers glissements moléculaires; mais nous ne saurions affirmer que les éléments de volume n'ont pas déjà subi une modification permanente de structure. Nous ne sommes pas sûr qu'un effort,

même très petit, appliqué à un barreau pendant un temps suffisamment long, n'arrive pas à produire une modification permanente de la structure des éléments de volume du barreau, sans qu'il se produise, pour cela, aucun glissement moléculaire permanent.

» Mais les déformations permanentes totales semblent ne devenir réellement appréciables que lorsque la variation de la réluctance du barreau passe par un maximum. La charge qui correspond à ce maximum peut donc être prise comme une *valeur pratique* de la limite d'élasticité vraie. »

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Photographies de la comète Borrelly* 1903 *c*. Note de M. **Quénisset**, présentée par M. Wolf.

« Les photographies que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie ont été obtenues à mon observatoire de Nanterre (Seine), à l'aide d'un objectif à portraits de $0^m,075$ de diamètre et de $0^m,300$ de distance focale. Elles présentent les particularités suivantes :

» Celles du 14 juillet (de 21^h45^m à 22^h15^m et de 22^h30^m à 22^h52^m) ont été combinées de façon à fournir une image stéréoscopique. Ces épreuves sont des agrandissements de 2 fois les phototypes. Si on les examine dans un stéréoscope, on voit la comète bien détachée des étoiles environnantes et paraissant comme suspendue librement dans l'espace. Cette sensation de relief est surtout très sensible en regardant d'abord dans le stéréoscope avec un seul œil, puis avec les deux.

» Nous rappellerons que de semblables photographies stéréoscopiques ont déjà été obtenues par M. Max Wolf à l'observatoire de Heidelberg pour la comète Perrine (1902 *b*) et par nous-même pour la comète Swift (1899 *a*). Ces photographies sont appelées à donner des renseignements intéressants dans le cas de comètes à queues irrégulières, et pourront probablement fournir des indications utiles sur le mouvement de rotation de ces astres.

» Les phototypes pris le 14 juillet montrent une chevelure de 11′ de diamètre et une queue s'étendant, en s'affaiblissant et s'étalant légèrement, sur une longueur de 5°40′ *au moins* (car elle atteint le bord de la plaque sensible).

» Un phototype pris le 15 juillet, de 22^h17^m à 22^h47^m, accuse une queue plus fine, moins longue et en courbure sensible vers le sud.

» La photographie des 18-19 juillet a reçu une exposition de 1^h6^m (de 23^h44^m à 0^h50^m). Elle correspond à peu près au maximum d'éclat calculé de la comète.

L'épreuve que je présente à l'Académie est un agrandissement de 2,8 fois. La chevelure mesurée sur le prototype a un diamètre de 17′ et la queue s'étend sur une longueur d'*au moins* 6°. La queue très lumineuse dans le voisinage de la chevelure donne à celle-ci un aspect nettement piriforme. »

BALISTIQUE. — *Sur la théorie du champ acoustique.* Note de M. **Charbonnier**, présentée par M. le général Sebert.

« I. *Définition du champ acoustique.* — Quand un corps solide se meut dans l'atmosphère d'une manière continue, son mouvement se communique à l'air environnant; à l'instant t une certaine portion de l'espace se trouve ébranlée. Cette portion sera désignée sous le nom de *champ acoustique*.

» Soit un élément très petit de surface σ, se déplaçant normalement à la surface avec une vitesse V. Appliquant à ce problème l'intégrale connue de Poisson qui donne la solution de l'équation différentielle des petits mouvements dans l'air, au moyen de la somme de deux intégrales doubles, on trouve que l'intégrale φ du problème a pour expression

$$\varphi = \frac{V\sigma\cos\lambda}{4\pi a^2 t^2}(x - 2at\cos\lambda),$$

a est la vitesse du son; λ l'angle que fait la droite qui joint à l'origine le point où l'intégrale a la valeur φ; x l'abscisse de ce point.

» On déduit de cette équation : 1° que les *vitesses propres* $u = \frac{d\varphi}{dx}$ des molécules gazeuses sont parallèles à l'axe des x et ont pour expression

$$u = \frac{V\sigma}{4\pi a^2 t^2}\cos\lambda;$$

2° que les compressions sont nulles comme elles l'étaient à l'origine.

» II. *Onde neutre.* — Pour $\lambda = \frac{\pi}{2}$, on a $u = 0$. Aucun mouvement ne se fait donc sentir sur une normale à la direction du mouvement. Quand l'élément σ se déplace, le lieu des points où ne parvient aucun ébranlement est une certaine surface dite *onde neutre*. Elle limite à l'arrière le champ acoustique avant et à l'avant le champ acoustique arrière.

» *a*. Le mouvement du mobile sur sa trajectoire étant représenté par $s = f(t)$ en fonction de l'arc s et du temps t, l'équation de l'onde neutre est $s = f(t)$; $n = at$: n est compté suivant la normale à la trajectoire.

» *b.* L'onde neutre ne pénètre jamais à l'intérieur de la développée de la trajectoire; elle est tangente à cette développée.

» *c.* L'onde neutre passe par la position actuelle du mobile et y est tangente à un cône circulaire droit dont le demi-angle au sommet a pour tangente un angle β tel que $\tang\beta = \frac{a}{V}$.

» *d.* Pour un mouvement rectiligne uniforme, l'onde neutre est un cône circulaire droit; pour un mouvement circulaire uniforme, la trace de l'onde neutre sur le plan du mouvement est une spirale d'Archimède.

» III. *Champ acoustique sphérique.* — Quand $V < a$, le champ acoustique avant est limité à l'avant par une demi-sphère, à l'arrière par l'onde neutre. Le champ acoustique arrière présente une disposition inverse.

» On représente le champ acoustique par les courbes d'égales vitesses qui sont tangentes à l'onde neutre à la position actuelle du mobile.

» Pour un mouvement rectiligne uniforme, les vitesses successives des molécules d'air en un point situé à une distance h de la trajectoire ont pour expression $u = \frac{V\sigma}{4\pi h^2}\sin\lambda\cos\lambda$, et le déplacement de l'air $z = \int u\,dt$ est donné par la formule

$$z = \frac{V\sigma}{8\pi a h}\left(\frac{\sin 2\lambda}{2} - \frac{\sin 2\lambda_0}{2} + \lambda - \lambda_0\right).$$

» Le déplacement total de $\lambda = 0$ à $\lambda = \pi$ est exprimé par la formule $z = \frac{V\sigma}{8ah}$.

» Dans le cas général, comme le bruit n'est produit que par un changement brusque dans les vitesses des molécules d'air, l'observateur percevra un bruit seulement au moment de son entrée dans le champ acoustique.

» IV. *Champ acoustique conique.* — Il correspond au cas où $V > a$. En chaque point de la trajectoire existe un cône circulaire droit dit *cône sonore*, le long des génératrices duquel le son se transmet avec la vitesse a. Le demi-angle au sommet de ce cône a pour expression $\cos\psi = \frac{a}{V}$.

» Les cônes sonores admettent une enveloppe dite *enveloppe sonore* qu'on peut tracer d'après ses propriétés géométriques,

» L'*onde de tête* qui limite à l'avant le champ acoustique conique limité à l'arrière par l'onde neutre est une surface normale aux cônes sonores. Elle passe par la position actuelle du mobile et est tangente en ce point à un cône d'angle au sommet égal à $\frac{\pi}{2} - \psi$.

» Théorème. — *a. L'onde de tête ne pénètre jamais à l'intérieur de l'enveloppe sonore; au contact elle présente un point de rebroussement qui se déplace sur l'enveloppe sonore avec la vitesse du son.*

» *b. Le nombre des bruits perçus par un observateur est égal au nombre de tangentes qu'on peut mener de l'observateur à l'enveloppe sonore et qui rencontrent la trajectoire; la direction de ces bruits est la direction des tangentes; leur intervalle est égal à la différence des longueurs de ces tangentes divisée par la vitesse du son.*

» Corollaire. — Le nombre de coups de tonnerre produits par un éclair est égal au nombre de normales que l'on peut mener de l'observateur à l'éclair.

» V. *Partie expérimentale.* — 1° La théorie précédente rend parfaitement compte des photographies de projectiles obtenues en particulier par le D[r] Mach, de Vienne, et où l'on distingue aisément l'*onde de tête,* l'*onde neutre,* le *champ acoustique* avant, le *champ acoustique* arrière.

» 2° Elle est la base de la remarquable méthode de mesure des vitesses des projectiles imaginée par le colonel Gossot, de l'artillerie navale, et qui est en usage depuis plus de 10 ans à la Commission de Gavre. »

THERMODYNAMIQUE. — *Contribution à l'étude de la surchauffe.* Note de M. A. Petot.

« On traite d'ordinaire, dans les calculs industriels, la vapeur surchauffée comme un gaz parfait; et l'on emploie diverses formules empiriques, parmi lesquelles la plus usitée est la suivante :

$$(1)\qquad Q = 606,5 + 0,305\,t_1 + 0,48(t - t_1).$$

due à Regnault. Comme ces formules ont été établies à une époque où l'on n'obtenait qu'une surchauffe très modérée, on peut craindre qu'elles ne soient plus suffisamment exactes, depuis que l'on atteint des températures de 300°, 350°, et plus, dans les surchauffeurs. Il semble donc qu'il serait utile de reprendre l'étude de la vapeur d'eau surchauffée, afin de compléter les résultats dus à Clausius, à Hirn et à Zenner.

» Dans cet ordre d'idées, en partant de l'équation de Clausius, mise sous la forme

$$(2)\qquad p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{T\theta}{(v + \beta)^2},$$

où θ est une fonction arbitraire de t, j'ai obtenu en général, pour l'énergie interne d'une vapeur surchauffée, l'expression

$$(3) \qquad U = q + \rho \frac{(u' + \beta)(v - u)}{(u' - u)(v + \beta)},$$

où q et ρ ont leurs significations ordinaires, et où u et u' désignent respectivement les volumes du liquide et de la vapeur saturée sèche, à la température t.

» On remarquera que cette expression de l'énergie interne ne dépend ni de θ, ni de la fonction arbitraire de t introduite par l'intégration des équations de la Thermodynamique; et qu'il y entre seulement une des trois constantes de Clausius. Cela permet de vérifier expérimentalement, d'une manière relativement simple, si un fluide donné peut être considéré comme admettant, avec une approximation suffisante, une équation caractéristique de la forme (2).

» Pour cela, après avoir amené ce fluide à l'état de vapeur saturée sèche, à la température t_1, on le surchauffe jusqu'à une certaine température t, en le maintenant sous la pression ϖ_1 de saturation. En même temps, on mesure la chaleur de surchauffe Q et le volume final v. L'équation

$$(4) \qquad Q = U - (q_1 + \rho_1) + A\varpi_1(v - u'_1)$$

donne alors la valeur finale de l'énergie interne U, et l'on en déduit la constante β, à l'aide de l'équation (3). Si maintenant on recommence un certain nombre de fois cette expérience, en faisant varier les températures t_1 et t, on devra, comme vérification, trouver toujours très sensiblement pour β la même valeur. On pourra ensuite déterminer les deux autres constantes R et α, sans particulariser la fonction θ de la température t, en opérant comme l'a fait M. Sarrau ([1]), pour interpréter les expériences de M. Amagat. Enfin, on établira une Table numérique des valeurs de θ en fonction de t, à l'aide de la relation

$$(5) \qquad \varpi = \frac{RT}{u' - \alpha} - \frac{T\theta}{(u' + \beta)^2},$$

qui n'est autre que l'équation (2), écrite pour le cas de la vapeur saturée sèche.

» Il serait, je crois, très utile de faire ces essais pour la vapeur d'eau.

([1]) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 639; t. CI, p. 941.

Regnault n'a pas, en effet, mesuré réellement la chaleur spécifique C de la vapeur d'eau surchauffée, sous pression constante, dans des conditions déterminées de température et de pression; mais seulement la valeur moyenne C_m de cet élément, sous la pression de 1^{atm}, pour des intervalles de température dont les limites extrêmes ont relativement peu varié. Ses expériences ne prouvent donc pas que C soit une constante, ni même qu'il faille lui conserver dans tous les cas la valeur moyenne 0,48. Hirn (1) a depuis longtemps exprimé cette opinion, et tout récemment M. le professeur Bach (2) est arrivé à la même conclusion, à la suite d'expériences qui ont donné pour C_m une valeur voisine de 0,60.

» L'expression (3) de l'énergie interne donne d'ailleurs, pour la chaleur spécifique sous volume constant, la valeur

$$(6)\qquad c = \frac{dq}{dt} + \frac{v-u}{v+\beta}\left[\frac{d\rho}{dt} + (u+\beta)\frac{d}{dt}\left(\frac{\rho}{u'-u}\right)\right],$$

d'où l'on passe à celle de C. J'ai vérifié à l'aide des Tables de Zeuner que cette valeur de c croît avec la température, dans le cas de la vapeur d'eau surchauffée, et qu'il en est de même pour la valeur correspondante de C, aux environs du point de condensation. On arrive donc à la même conclusion que M. Bach, en supposant que la vapeur d'eau surchauffée admet une équation caractéristique de la forme (2); et il y a là, sinon un argument, du moins une prévention en faveur de cette hypothèse. L'expérience seule pourra élucider la question. »

CHIMIE. — *Courbes de sublimation*. Note de M. **A. Bouzat.**

« J'ai montré (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1395) que les courbes de dissociation du groupe sol $\rightleftarrows$ sol + gaz se déduisent les unes des autres d'après une loi simple : le rapport des températures absolues correspondant à une même pression dans deux systèmes quelconques du groupe reste constant quelle que soit la pression. La vaporisation et la sublimation ont été souvent rapprochées de la dissociation; il est naturel de comparer les courbes de sublimation aux courbes de dissociation des systèmes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz.

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition, p. 435.

(2) *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, numéro du 17 mai 1902. — *Bulletin de la Société des Ingénieurs civils de France*, numéro de juillet 1902, p. 143.

» Je n'ai pu trouver qu'un petit nombre de corps solides dont les pressions de vapeur aient été déterminées dans un assez grand intervalle : ce sont l'acide carbonique ([1]), le sulfure acide d'ammonium et le carbamate d'ammonium ([2]). Les courbes de sublimation de ces trois corps sont assez exactement reliées aux courbes de dissociation du groupe sol $\leftrightarrows$ sol + gaz par la loi $\frac{T_B}{T_A} =$ const. Pour faire la comparaison, je prendrai comme composé dissociable le corps $AgCl, 3AzH^3$, dont les pressions ont été mesurées par Isambert et corrigées au-dessous de 1100^{mm} par M. Jarry.

Comparaison des courbes de sublimation de CO^2, AzH^5S, $CO^2Az^2H^6$ *avec la courbe de dissociation de* $AgCl, 3AzH^3$.

Pressions.	$AgCl, 3AzH^3$. Temp. abs.	CO^2. Temp. abs.	Rapport.	Pressions.	$AgCl, 3AzH^3$. Temp. abs.	AzH^5S. Temp. abs.	Rapport.	Pressions.	$AgCl, 3AzH^3$. Temp. abs.	$CO^2Az^2H^6$. Temp. abs.	Rapport.
mm	o	o		mm	o	o		mm	o	o	
1000...	297	195,4	0,658	300...	274,8	290,4	1,057	300...	274,8	313,4	1,140
1800...	307,8	203,1	0,660	500...	282,8	299	1,057	500...	282,8	322,6	1,141
2800...	317	209,5	0,661	700...	288,8	304	1,053	700...	288,8	329	1,139
3500...	321,4	213,6	0,665	1000...	295,3	310,2	1,050	1000...	295,3	334,9	1,134

» Quoique peu nombreux, ces exemples paraissent suffisants pour admettre que les relations signalées précédemment à propos des courbes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz sont aussi vérifiées par les courbes sol $\rightleftarrows$ gaz. Les courbes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz et les courbes sol $\rightleftarrows$ gaz se déduisent les unes des autres d'après la loi $\frac{T_B}{T_A} =$ const. Il est facile de montrer, en appliquant la formule de Clapeyron, que cette proposition est équivalente à une autre : la variation d'entropie correspondant au passage d'une molécule de l'état solide à l'état gazeux sous une pression déterminée a la même valeur dans tous les systèmes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz et sol $\rightleftarrows$ gaz; M. Berthelot a fait voir les conséquences que l'on peut tirer de semblables remarques (*Thermochimie*, t. I, chap. I, § 4). »

([1]) Faraday.

([2]) Isambert, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 919 et t. XCIII, p. 731. Les vapeurs de sulfure acide et de carbamate d'ammonium sont dissociées ; mais, comme la dissociation est complète (Isambert, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1355 et t. XCVI, p. 340), le nombre de molécules gazeuses mises en liberté ne varie pas avec la température.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la loi de recombinaison des ions.* Note de M. P. **Langevin**, présentée par M. Mascart.

« I. Les gaz rendus conducteurs de l'électricité justifient, par toutes leurs propriétés, l'hypothèse que les charges disponibles y sont portées par un nombre fini de centres électrisés ou *ions,* les uns positifs, les autres négatifs, ayant tous une même charge égale en valeur absolue à celle que transporte un atome monovalent dans l'électrolyse.

» Ces *ions* participent au mouvement général d'agitation thermique des molécules du gaz, et le déplacement moyen de chacun d'eux, nul en l'absence d'un champ électrique extérieur, s'effectue dans le champ X avec la vitesse k_1X dans le sens des lignes de force pour les ions positifs, et k_2X dans le sens opposé pour les ions négatifs. Les coefficients de proportionnalité k_1 et k_2 sont les *mobilités* des ions des deux signes.

» L'attraction mutuelle des ions de signes contraires provoque une recombinaison progressive des charges qu'ils transportent.

» Si p et n sont les densités en volume des charges portées par les ions positifs et négatifs, la recombinaison obéit à la loi

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha pn.$$

α est le *coefficient de recombinaison* indépendant du champ qui existe dans le gaz.

» J'ai montré antérieurement (¹) que l'expression

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$$

représente le *rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre deux ions de signes contraires*. L'expérience vérifie que, conformément à cette signification, le rapport ε est toujours plus petit que l'unité et tend vers cette valeur quand la pression du gaz augmente.

» II. J'ai pu, en suivant de plus près, du point de vue cinétique, le mécanisme de la collision, montrer que le rapport ε doit, aux faibles pressions, *varier proportionnellement au carré de la pression;* et j'ai vérifié

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XXVIII, p. 437.

que les résultats de mesures publiées antérieurement ([1]) sont en accord avec cette conclusion.

» La collision proprement dite entre deux ions de signes contraires commence au moment où, après un dernier choc contre les molécules neutres du gaz, les deux ions en présence peuvent graviter librement l'un autour de l'autre en décrivant des coniques. Soit r_0 leur distance moyenne au moment du dernier choc contre une molécule neutre : cette distance est de l'ordre du chemin moyen d'un ion et varie en raison inverse de la pression.

» J'admets *que la recombinaison a lieu lorsque, dans leur mouvement relatif, les centres des deux ions au moment du périhélie se trouvent à une distance inférieure à une quantité donnée* σ. Si, par exemple, la recombinaison a lieu quand les deux ions viennent effectivement en contact, la distance σ est la somme des rayons des agglomérations de molécules neutres autour d'un centre chargé qui constituent les ions.

» Le rapport du nombre des orbites relatives qui satisfont à cette condition au nombre total des collisions fournit le rapport ε.

» Si e est la charge d'un ion, W son énergie cinétique moyenne, fonction seulement de la température, on obtient pour le terme principal dans la valeur de ε aux basses pressions

$$(1) \qquad m\left(1 + \frac{e^2}{\sigma W}\right)\frac{\sigma^2}{r_0^2},$$

m est un coefficient numérique voisin de $\frac{1}{2}$ fourni par la théorie cinétique.

» La seule quantité variable avec la pression étant r_0, l'expression (1) est *proportionnelle au carré de la pression*.

» III. Le Tableau suivant montre que les valeurs expérimentales de ε pour l'air et le gaz carbonique satisfont bien à cette condition que le quotient $\frac{\varepsilon}{p^2}$ reste constant aux pressions inférieures à la pression atmosphérique :

Air.			CO^2.		
p en atm.	ε.	$\frac{\varepsilon}{p^2}$.	p en atm.	ε.	$\frac{\varepsilon}{p^2}$.
0,20	0,01	0,25	0,50	0,13	0,52
0,49	0,06	0,25	0,74	0,27	0,50
1	0,27	0,27	1	0,51	0,51

» De plus, il est remarquable que l'expression (1) peut être calculée au

([1]) *Loc. cit.*, p. 483.

moyen des données relatives aux grandeurs moléculaires et qu'elle fournit un résultat de l'ordre des valeurs expérimentales trouvées pour ε.

» e, charge d'un ion, est voisin de 4×10^{-10} unités électrostatiques C.G.S.; le quotient $\frac{e}{W}$ est connu en toute certitude : en effet, si ϖ est la pression du gaz, M le nombre des molécules par unité de volume, la théorie cinétique donne

$$\varpi = \tfrac{2}{3} MW$$

et les lois de l'électrolyse, à la température ordinaire,

$$1,3 \times 10^4 \varpi = Me,$$

d'où, par division,

$$\frac{e}{W} = 0,87 \times 10^4.$$

σ pris égal à la somme des rayons de deux ions est de l'ordre 10^{-7}; r_0 pris égal au chemin moyen d'un ion est, dans l'air sous les conditions normales, voisin de 10^{-6}. D'où pour l'expression (1), en prenant $m = \frac{1}{2}$,

$$\varepsilon = 0,20,$$

nombre tout à fait d'accord avec la valeur expérimentale 0,27.

» IV. En combinant la loi que nous venons d'obtenir avec la loi de proportionnalité inverse des mobilités k_1 et k_2 à la pression, on obtient ce résultat que, aux pressions inférieures à la pression atmosphérique, *le coefficient de recombinaison α est proportionnel à la pression.*

» Ce résultat, que j'ai indiqué en mars dernier dans le Cours de Physique du Collège de France, a été utilisé par M. Ch. Nordmann pour obtenir les intéressants résultats de Physique cosmique qui font l'objet d'une Note récente (1). »

ÉLECTRICITÉ. — *Essais sur la commutation dans les dynamos à courant continu.* Note de M. **Iliovici**, présentée par M. Mascart.

« Dans l'étude expérimentale de la commutation, il est intéressant d'étudier les questions suivantes :

» 1° Variation de l'intensité du courant dans la section en court-circuit, pendant la durée de la commutation.

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXXXVI, 15 juin 1903, p. 1430.

» 2° Variation de la force électromotrice induite dans la section.

» 3° Variation de la chute de tension entre un balai et une lame du collecteur, pendant le temps où la lame touche le balai.

» 4° Variation de la chute de tension entre un balai et le collecteur, le long du balai, pour une position déterminée du collecteur (et cela pour plusieurs positions de celui-ci).

» Ces questions doivent être étudiées pour divers régimes de fonctionnement de la dynamo : en faisant varier la vitesse de rotation, la position et la pression des balais, l'excitation, l'intensité du courant extérieur, etc.

» Les expériences ont été faites sur une dynamo tétrapolaire de 20 kw., 110 volts, 900 t./m., enroulement tambour imbriqué; un balai couvrant deux lames.

» 1° J'ai indiqué, dans une Note précédente (¹), deux méthodes pour la mesure de l'intensité.

» 2° Pour étudier la variation de la force électromotrice induite dans la section étudiée, je relève, par la méthode Joubert, la force électromotrice induite dans la bobine de fil fin dont j'ai parlé dans la Note citée. C'est très approximativement la force électromotrice induite dans la bobine de l'induit.

» Il résulterait des courbes obtenues que le terme $L\frac{di}{dt} + \Sigma M \frac{di_k}{dt}$, qui provient du flux de self-induction et d'induction mutuelle, joue un rôle prépondérant, lorsque la dynamo est parcourue par un fort courant.

» 3° Pour étudier la variation de la chute de tension entre un balai et une lame du collecteur, on relie la lame à une bague sur laquelle frotte un balai, et l'on relève par la méthode Joubert la courbe de différence de potentiel entre ce balai et le point du balai de la machine le plus rapproché du milieu de la lame considérée.

» J'ai obtenu des courbes pour diverses positions des balais. Lorsque les balais sont dans la ligne neutre, en faisant varier l'intensité du courant dans la machine, la chute de tension, qui ne varie pas beaucoup pour les positions pour lesquelles la lame est couverte en entier par le balai, augmente rapidement à la sortie de la lame de sous le balai, avec l'augmentation du courant, c'est-à-dire avec la tendance à la production d'étincelles (²).

(¹) Séance du 22 juin 1903.

(²) A l'entrée la chute de tension diminue d'abord, puis change de signe et augmente en valeur absolue.

» En déplaçant les balais, les chutes de tension à l'entrée et à la sortie varient dans le sens contraire : la chute de tension à la sortie diminue lorsqu'on avance les balais dans le sens de rotation de la machine. Le contraire arrive lorsqu'on déplace les balais dans le sens contraire.

» 4° Pour obtenir la distribution de la chute de tension sous le balai pour une position déterminée du collecteur, on emploie la méthode suivante :

» Un petit balai très mince est monté sur une couronne graduée et frotte sur le collecteur. Ce balai et le point du balai de la machine le plus rapproché de son point de contact avec le collecteur sont réunis aux balais d'un contact tournant. Si l'on donne à ces balais une position fixe et que l'on déplace le balai auxiliaire le long du collecteur en face du balai de la machine, on relève, à l'aide du contact tournant la courbe de la chute de tension sous le balai pour une position déterminée du collecteur.

» En donnant aux balais du contact tournant une série de positions, on obtient une série de courbes qui nous montrent la distribution de la chute de tension entre balai et collecteur pour une série de positions de celui-ci. Pour les positions intermédiaires on obtient les courbes par interpolation.

» Ceci nous donne encore une méthode pour l'étude de la variation de l'intensité du courant dans une spire en court-circuit, méthode plus longue et moins précise que les précédentes, mais qui a l'avantage de la simplicité du montage. De plus elle nous donne l'intensité du courant au même instant dans toutes les bobines court-circuitées en même temps.

» En effet, par l'application des lois de Kirchhoff, on arrive à la formule $i = \mathrm{I} - \int_0^s \delta\, ds$, ou $i = \mathrm{I} - l \int_0^{x_1} \delta\, dx$, l étant la longueur d'une lame couverte par le balai, x_1 l'arc de la circonférence du collecteur entre l'entrée du balai et la fin de la dernière lame qui précède la spire en court-circuit parcourue par le courant i, I le courant dans une branche de l'induit, et δ la densité sous le balai au point situé à la distance x de l'entrée du balai pour la position considérée du collecteur.

» Or, on a $e = a + b\delta$, e étant la chute de tension entre balai et collecteur au point où la densité est δ, a et b des constantes faciles à déterminer.

» On a donc

$$i = \mathrm{I} - \frac{l}{b} \int_0^{x_1} (e - a)\, dx \quad (^1).$$

---

(1) Voir aussi : Arnold, *Untersuchung der Kommutation* (*Electrotechnische Zeitschrift* du 18 juin 1903).

» La courbe de i peut donc se déduire des courbes données par la méthode 4°.

» On peut aussi déduire i des courbes données par le point 3°. »

OPTIQUE. — *Influence de la température sur le dichroïsme des liqueurs mixtes et vérification de la loi des indices.* Note de M. **Georges Meslin**, présentée par M. Mascart.

« Parmi les liqueurs que j'ai signalées comme présentant le dichroïsme dans le champ magnétique, ou seulement sous l'influence de la pesanteur (dichroïsme spontané) [1], il y en a un certain nombre dans lesquelles le liquide a un indice qui ne dépasse que d'une très faible quantité (0,02 par exemple) l'indice moyen du solide; ces liqueurs m'ont paru éminemment propres à fournir une vérification de la loi des indices, en vertu de laquelle le signe du dichroïsme change avec le signe de la différence des réfringences des deux corps en présence. En effet, une élévation de température agit différemment sur les indices du solide et du liquide que l'on associe, atténue plus fortement ce dernier et peut le rendre inférieur à l'indice du solide, auquel cas il devra y avoir changement du signe du dichroïsme.

» Cette circonstance se présentera en particulier pour le sulfate de potasse associé à la benzine, cas dans lequel les différents éléments sont connus et permettent de faire exactement le calcul.

» Les divers indices du sulfate de potasse, relatifs à la raie D, sont compris entre 1,4973 et 1,4935; le coefficient de variation, sous l'influence de la température, est égal en moyenne à −0,00002 [2]; si nous produisons une élévation de température de 40° (entre 20° et 60°), les indices diminuant de 0,0008 seront compris entre 1,4965 et 1,4927; d'autre part, la benzine, dont l'indice à 20° est 1,500 et dont le coefficient de variation est bien plus considérable (−0,0006) présente, dans ce même intervalle de température, une diminution égale à 0,024; son indice devenant 1,476, le liquide est moins réfringent que le sel et le dichroïsme doit changer de signe. J'ai constaté, en effet, que cette liqueur, qui présente à la température ordinaire le dichroïsme positif, devient négative si on la chauffe, au bain-marie, à 60°; par le refroidissement graduel, elle devient d'abord inactive, puis enfin positive.

» Les nombres que l'on vient de donner pour les coefficients de variation par la température se retrouvent, à très peu près, pour les différents liquides et solides; les coefficients des liquides sont toujours voisins de

(1) *Comptes rendus*, séances du 15 juin et du 29 juin.

(2) Tutton, *J. of chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 663.

—0,0005, ceux des solides se rapprochent de —0,00003 et sont généralement de 15 à 30 fois plus petits que les premiers : le calcul précédent peut donc être reproduit dans un grand nombre de cas et il permet de prévoir une inversion, toutes les fois que l'indice du liquide ne dépassera pas de plus de 0,02 celui du solide à la température ordinaire.

» L'expérience m'a donné, en effet, les résultats suivants :

			Signe du dichroïsme	
			à 20°.	à 60°.
Borate de soude 1,47 à 1,446	et	Essence de térébenthine... 1,469	—	+
Sulfate de nickel 1,492 à 1,467	et	Benzine.................. 1,500	—	+
Sulfate de nickel 1,492 à 1,467	et	Toluène.................. 1,495	—	+
Sulfate de potasse 1,497 à 1,493	et	Benzine.................. 1,500	+	—

» Si la différence des indices atteint ou dépasse 0,02, il y a seulement affaiblissement du dichroïsme ; on observe ce phénomène avec

			Signe du dichroïsme	
			à 20°.	à 60°.
Sulfate de zinc 1,48 à 1,46	et	Benzine....... 1,500	+	+ (plus faible)
Sulfate de zinc 1,48 à 1,46	et	Toluène....... 1,495	+	+ (plus faible)
Chlorate de potasse entre 1,47 et 1,45	et	Benzine....... 1,500	+	+ (plus faible)
Sulfate de fer 1,485 et 1,471	et	Toluène....... 1,495	+ (faible)	inactif

» Ce phénomène se produit aussi bien dans le cas du dichroïsme spontané que dans celui du dichroïsme magnétique :

			Signe du dichroïsme			
			à 20°.		à 60°.	
			Spontané.	Magnétique.	Spontané.	Magnétique.
Acide borique <1,44	et	Essence de térébenthine.. 1,469	+	—	+ (plus faible)	— (plus faible)
Acide borique <1,44	et	Pétrole................ 1,44	+	—	+ (plus faible)	— (plus faible)
Acide borique <1,44	et	Chloroforme............ 1,44	+	—	+ (plus faible)	— (plus faible)

» Il peut même arriver qu'une liqueur soit inactive à la température ordinaire par suite d'une différence trop faible entre les indices et qu'elle devienne dichroïque à chaud par suite d'un écart réalisé entre les réfringences; en voici un exemple :

		Signe du dichroïsme			
		à 20°.		à 60°.	
		Spontané.	Magnétique.	Spontané.	Magnétique.
Carbonate de potasse entre 1,469 et 1,448	et Essence de térébenthine.. 1,469	Inactif	Inactif	+	+ (plus énergique)

» J'ai étudié de la sorte tous les cas qui pouvaient donner lieu à de telles modifications et chaque fois le résultat s'est trouvé d'accord avec celui que l'on pouvait prévoir par la règle des indices. Il est donc naturel d'attribuer ces inversions aux changements de sens des réfringences plutôt qu'à une modification des constantes magnétiques qui aurait pu être considéré comme la cause du phénomène dans un cas isolé. »

PHYSIQUE. — *Sur la spectrophotométrie photographique.* Note de M. C. **Camichel**, présentée par M. J. Violle.

« *a. Homogénéité des plaques photographiques du commerce.* — J'ai étudié cette question sur un très grand nombre de plaques au gélatino-bromure d'argent. Le dispositif employé est le suivant, il a été indiqué pour la première fois par M. Bouasse [1] dans son Mémoire sur les actions photographiques (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse,* 1894).

» Une source de lumière (lampe de Nernst), maintenue constante, éclaire la fente d'un spectroscope à 3 prismes de flint. La radiation étudiée est isolée au moyen d'une fente de $8^{mm} \times 1^{mm},5$ percée dans un écran métallique mince. Derrière cette fente se trouve la plaque photographique, placée sur un chariot micrométrique. Sur cette plaque je fais une série d'impressions, dont les centres sont séparés par 2^{mm}. La durée de pose est maintenue invariable.

» La plaque photographique développée, fixée et séchée est replacée sur le *même chariot micrométrique;* une lentille convergente forme, au centre d'une impression photographique, une image réelle f ($0^{mm},3 \times 5^{mm}$) du filament rectiligne d'une lampe de Nernst. Une deuxième lentille forme sur une pile thermo-électrique linéaire une image réelle de f. La pile thermo-électrique est reliée à un galvanomètre. En tournant la vis micrométrique, j'étudie la transparence des impressions photographiques pour

(1) Je tiens à remercier tout particulièrement M. Bouasse, qui a mis à ma disposition plusieurs appareils qu'il avait utilisés dans ses recherches sur la Photographie.

des points rigoureusement homologues, ce qui est essentiel, étant donnée la variation de la sensibilité du gélatinobromure avec la longueur d'onde de la radiation qui l'impressionne.

» En éliminant avec soin toutes les causes d'erreur, sur lesquelles il serait trop long d'insister, j'ai trouvé que les plaques photographiques du commerce possèdent, en général, une homogénéité remarquable; par exemple, pour les plaques Lumière, marque bleue, en désignant par α et α' les impulsions galvanométriques qui mesurent les transparences de deux photographies séparées par une distance comprise entre 0^{cm} et 3^{cm}, je trouve $\frac{\alpha - \alpha'}{\alpha} < \frac{1}{300}$ pour 90 pour 100 des plaques étudiées.

» *b. Le produit de l'intensité* I *de la lumière par le temps de pose t est maintenu constant.* — J'ai vérifié que dans ces conditions l'impression photographique diminue quand le temps de pose augmente.

» Voici quelques nombres :

Intensités en unités arbitraires.	Durée de pose.	Déviation galvanométrique.
	minute	
3....................	1	61,0
1,5..................	2	66,15
1....................	3	71,8
0,75.................	4	80,2
0,50.................	6	90,7

» Les méthodes photométriques qui supposent l'impression photographique constante, quand on maintient It invariable, sont donc complètement inexactes.

» *c. Méthode spectrophotométrique.* — Pour comparer les intensités I et I' de deux radiations de même longueur d'onde, j'emploie la méthode suivante (¹) :

» Sur une même plaque photographique, je fais, à des époques régulièrement espacées, une série d'impressions photographiques correspondant toutes à la même durée de pose et à des intensités

$$I, \quad K_2 I', \quad I, \quad K_4 I', \quad I, \quad \ldots$$
$$I' > I \qquad I > K_2 > K_4 > K_6.$$

» Le cliché développé est étudié à la pile thermo-électrique. Soient $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$ les impulsions du galvanomètre, qui mesurent la transparence des diverses impressions

(¹) Cette méthode n'exige pas que la source de lumière soit constante, mais varie d'une façon continue avec le temps. De même, la plaque photographique peut avoir une hétérogénéité continue.

photographiques. Je construis deux courbes ayant pour abscisses l'une et l'autre les diverses positions de la plaque photographique et, comme ordonnées, l'une les déviations correspondant aux impressions impaires, l'autre les déviations correspondant aux impressions paires. La première de ces courbes permet de se rendre compte des variations de la lampe et des défauts d'homogénéité de la plaque. Les deux courbes se coupent en un point A, correspondant à une certaine position p de la plaque photographique. Soit $\alpha = f(\mathrm{I}, p)$ la fonction qui représente la variation de la transparence des impressions photographiques avec l'intensité I de la radiation et la position p de la plaque. Pour le point A,

$$f(\mathrm{I}, p) = f(k\mathrm{I}', p),$$

ce qui donne

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}'} = k.$$

» Les variables k et p sont d'ailleurs liées par une relation simple, linéaire en général, et que l'expérimentateur choisit arbitrairement.

» *d. Du degré de précision de la méthode précédente.* — Pour déterminer les conditions les meilleures de l'expérience, j'étudie la courbe $\alpha = \varphi(\mathrm{I})$, la pose étant invariable; la plaque choisie est homogène. Cette courbe présente un point d'inflexion qui correspond à l'intensité dont les variations s'apprécient le mieux.

» Voici un exemple :

» $\lambda = 0^{\mu},589$; pose : 2 minutes; plaque Lumière, marque bleue.

I. Intensités en unités arbitraires.	α. Déviations galvanométriques.	I.	α.
300	16	125	150,5
275	20	100	204
250	26	75	268
225	34	50	320
200	48	25	348
175	71	0	360
150	108,5		

» Les nombres précédents indiquent que, dans la région du point d'inflexion,

$$\text{à} \quad d\alpha = 1^{\mathrm{mm}} \quad \text{correspond} \quad \frac{d\mathrm{I}}{\mathrm{I}} = \frac{1}{222};$$

c'est-à-dire qu'une variation de $\frac{1}{222}$ de l'intensité de la radiation se traduit par un changement dans la déviation galvanométrique de 1 division [1].

[1] Les divisions de l'échelle du galvanomètre sont de 1^{mm}; il est facile d'apprécier le quart de division.

» *La précision des mesures est limitée seulement par les variations d'intensité des sources de lumière à comparer.* — Si l'intensité des radiations étudiées est trop faible, pour que les mesures correspondent à la région du point d'inflexion, il faudra voiler préalablement la plaque (¹). »

CHIMIE. — *Réactions catalytiques diverses fournies par les métaux; influences activantes et paralysantes.* Note de M. A. TRILLAT, présentée par M. Armand Gautier.

« L'emploi du platine et du cuivre m'a fourni l'occasion de faire quelques observations intéressantes sur les différentes manifestations chimiques que le contact de ces métaux peut provoquer et sur les influences activantes ou paralysantes qu'ils peuvent subir.

» *Action oxydante.* — Le platine et le cuivre se prêtent très bien à l'oxydation des alcools en présence de l'oxygène. J'ai anciennement conseillé l'emploi de cuivre pour la fabrication de l'aldéhyde formique [2]; la préparation de l'aldéhyde acétique réussit également par le même procédé, comme je l'ai aussi indiqué.

» *Aetion déshydrogénante.* — J'ai décrit, en 1891, plusieurs expériences démontrant qu'en l'absence d'oxygène les vapeurs d'alcools éthylique ou méthylique, en passant dans mon appareil [3] sur le fil de platine incandescent, donnaient les aldéhydes correspondantes. Le remplacement de platine par le cuivre fournit aussi les mêmes résultats : 100^{cm^3} de chacun de ces alcools ont respectivement donné 4,8 pour 100 et 5,2 pour 100 d'aldéhyde éthylique et méthylique. C'est une véritable déshydrogénation comme l'a fait observer M. Sabatier qui a fait une étude si complète de la déshydrogénation catalytique.

» *Action de condensation.* — La condensation de deux molécules d'alcool avec une d'aldéhyde se fait aisément en présence du platine et du cuivre.

» En faisant passer dans mon appareil un mélange de vapeurs d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique, on obtient des quantités abondantes de méthylal d'après la réaction

$$CH^2O + 2CH^3OH = CH^2(CH^3O)^2 + H^2O.$$

» Cette formation de méthylal est à rapprocher de la méthode de préparation des acétals méthyléniques que nous avons publiée, M. Cambier et moi [4], et qui démontre

(¹) C'est un procédé analogue à celui qui consiste à employer dans les relais des électro-aimants polarisés.

(²) Dictionnaire de WURTZ, 2ᵉ supplément; article *Formaldéhyde*.

(³) *Bulletin de la Société de Chimie*, 1902, p. 797.

(⁴) *Bulletin de la Société chimique*, 1894, p. 749.

que cette classe de combinaisons chimiques se produit facilement sous l'influence de traces d'un agent catalytique.

» *Action de saponification.* — En faisant passer des vapeurs de méthylal humide sur la spirale incandescente de platine ou de cuivre, on trouve, dans les produits de condensation, de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde formique libre. Cette décomposition a lieu en présence d'une molécule d'eau :

$$CH^2\begin{matrix}\diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3\end{matrix} + H^2O = CH^2O + 2CH^3OH.$$

» Obtenu dans un essai : 3g,2 d'aldéhyde formique et 3g,8 d'alcool méthylique.

» L'acétate d'éthyle et le bromure d'éthyle sont facilement saponifiés sous l'influence de platine ou de cuivre incandescent. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, la spirale de platine, ou de cuivre, reste incandescente pendant toute la durée de l'opération.

» On peut encore ajouter que l'influence catalytique se manifeste avec phénomène d'incandescence sur d'autres combinaisons comme l'éther et l'acétone qui fournissent de l'aldéhyde acétique et de l'aldéhyde formique accompagnées d'acide acétique. Cette décomposition a lieu par rupture de la molécule :

$$C^2H^5.O.\vdots C^2H^5 \qquad \text{et} \qquad CH^3.CO.\vdots CH^3.$$

» *Réversibilité.* — En faisant passer des vapeurs de trioxyméthylène humide sur la spirale incandescente, j'ai obtenu du méthylal (2g,3 pour 100 du poids de trioxyméthylène dans un cas). Or, la formation du méthylal ne peut s'expliquer que par celle de l'alcool méthylique comme produit intermédiaire.

» *Superposition des actions catalytiques.* — Comme exemple de superposition des actions que je viens de signaler je citerai le cas de la diméthylaniline qui fournit, après passage sur la spirale, une quantité notable de base tétraméthylée :

$$CH^2\left[C^6H^4Az\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\right]^2.$$

Or, la formation de cette base implique : 1° l'oxydation du résidu CH^3 ; 2° la condensation de deux molécules de diméthylaniline avec l'aldéhyde formique. J'ai même pu caractériser la présence d'une petite quantité de leucobase, ce qui impliquerait en outre une nouvelle oxydation et condensation.

» *Influences paralysantes et activantes.* — Voici quelques observations que j'ai faites au cours de mes essais sur le cuivre. Le cuivre rouge, neuf, est impropre à la bonne marche de l'oxydation des vapeurs d'alcools : il est nécessaire de le *cuire* dans la flamme d'un Bunsen de manière à faire naître à sa surface une légère couche d'oxyde. L'activité du cuivre augmente avec l'usage, du moins dans le cas des alcools : il devient alors friable et la poudre qui en résulte est quelquefois douée de propriétés voisines de celles de la mousse de platine. Dans un cas, cette poudre chauffée à 105° a pu enflammer des vapeurs d'alcool éthylique. On peut observer aussi qu'une spirale de cuivre, *amorcée* pour l'oxydation des vapeurs d'un alcool, se désamorce lorsque l'on change la nature de l'alcool. Il y a donc là comme une sorte d'accoutumance.

» La présence de certains métaux ou sels favorise l'action catalytique du cuivre; d'autres la diminuent ou l'empêchent même, en opérant dans des conditions identiques. C'est ainsi que la présence du palladium, du platine, du fer, du plomb, du zinc, de l'arsenic et du soufre modifient les propriétés oxydantes du cuivre, les uns comme le platine activant les oxydations, les autres comme le plomb, le soufre et l'arsenic, les diminuant. De même, la présence d'une impureté dans les vapeurs du produit traité, diminue ou augmente les rendements de l'opération.

» On voit que l'action catalytique des métaux est très complexe au point de vue des réactions comme au point de vue du catalysme. »

CHIMIE. — *Sur l'acide ferrisulfurique et le ferrisulfate d'éthyle.* Note de M. A. RECOURA.

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, 6 juillet 1903), j'ai montré que le sulfate ferrique se combine très facilement avec l'acide sulfurique, dans les conditions les plus variées, en donnant naissance à un composé solide $Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 8H^2O$ que j'ai appelé *acide ferrisulfurique*. Scharizer (*Zeit. Kryst. Min.*, t. XXXV), qui a déjà obtenu ce composé dans des conditions particulières, le considère comme un sel à la fois basique et acide auquel il attribue la constitution $Fe^2(OH)^2(SO^4H)^4, 6H^2O$.

» Contrairement à cette manière de voir, je me propose de montrer qu'il se comporte comme un acide bibasique, analogue à l'acide chromosulfurique. J'ai fait voir, il est vrai, que, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide chromosulfurique, ce composé est immédiatement détruit par l'eau et transformé en un mélange de sulfate ferrique et d'acide sulfurique libre. On ne peut donc songer à préparer ses sels. Mais je vais faire voir qu'on peut préparer ses éthers.

» *Ferrisulfate d'éthyle.* — J'ai préparé le ferrisulfate d'éthyle de la façon suivante : on dissout 20g d'acide ferrisulfurique dans 200g d'alcool à 96° à l'ébullition. On obtient ainsi une liqueur brune, qu'on abandonne pendant plusieurs mois dans un flacon bouché. Si on l'évapore alors dans le vide *absolument sec*, on obtient une matière solide, jaune, friable, dont la composition est exprimée par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4(C^2H^5)^2 + 4H^2O \ (^1).$$

C'est le ferrisulfate neutre d'éthyle. Je vais justifier cette formule par l'étude des propriétés de ce composé.

---

(1) Trouvé $Fe^2O^3 = 1$ $SO^3 = 4$ $C^2H^6O = 2,02$ $H^2O = 4,04$

» Si on le dissout dans l'eau, on le dédouble en sulfate ferrique et sulfate neutre d'éthyle; celui-ci se dédouble d'ailleurs lui-même immédiatement, ainsi qu'on le sait, en acide sulfovinique et alcool. La dissolution obtenue se comporte en effet comme un mélange de :

Une molécule $Fe^2O^3, 3SO^3$; une molécule $SO^4HC^2H^5$; une molécule C^2H^6O.

» Cela résulte des faits suivants :

» 1° La dissolution neutralisée est soumise à l'ébullition. Dans le liquide distillé, on trouve une molécule d'alcool (trouvé : 1,02);

» 2° La dissolution titrée acidimétriquement accuse une acidité correspondant à $3^{mol},5$ d'acide sulfurique (trouvé : 3,5), ce qui correspond bien au mélange $Fe^2O^3, 3SO^3 + SO^4HC^2H^5$. On sait, en effet, que l'acide sulfovinique n'est pas détruit par les alcalis.

» 3° La dissolution étendue, titrée par le chlorure de baryum, n'accuse que 3^{mol} d'acide sulfurique précipitable. On sait, en effet, que l'acide sulfovinique n'est pas précipité par le chlorure de baryum.

» J'ajouterai que le produit solide, maintenu sur un bain-marie pendant 48 heures, est complètement saponifié; il abandonne la totalité de l'alcool qu'il renferme, et un titrage acidimétrique y décèle alors 4^{mol} d'acide sulfurique, au lieu de 3,5 que l'on trouve dans la dissolution du produit non chauffé. Tous ces faits justifient pleinement la formule que j'ai adoptée.

» Il est à noter que cet éther est beaucoup moins stable que l'acide sulfovinique. Si on le maintient dans une atmosphère absolument sèche, on peut le conserver indéfiniment inaltéré. Mais, si on le conserve dans une atmosphère qui n'est pas absolument sèche, au bout de quelques jours il est saponifié par la vapeur d'eau, transformé en acide ferrisulfurique et le titrage acidimétrique y décèle alors 4^{mol} d'acide sulfurique. Par contre, exposé à une atmosphère très humide, il tombe en déliquescence très rapidement, et il est alors, non pas saponifié, mais dédoublé par l'eau en sulfate ferrique, acide sulfovinique très difficilement saponifiable, et alcool; et le titrage acidimétrique n'accuse plus alors que $3^{mol},5$ d'acide.

» Ces faits prouvent bien que ce composé n'est pas une combinaison de sulfate ferrique, d'acide sulfovinique et d'alcool, mais bien un éther neutre de l'acide ferrisulfurique.

» L'existence de cet éther caractérise bien la combinaison de sulfate ferrique et d'acide sulfurique comme un acide bibasique à radical complexe, analogue à l'acide chromosulfurique.

» *Action de la chaleur sur l'acide ferrisulfurique.* — L'action de la chaleur sur l'acide ferrisulfurique $Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 8H^2O$ fournit des renseignements intéressants sur la constitution de ce composé.

» Chauffé entre 80° et 100°, il perd $6H^2O$; jusqu'à 135°, il n'éprouve aucune nouvelle perte d'eau. Mais, à cette température, il perd *simultanément* $SO^4H^2 + 2H^2O$ et se tranforme en sulfate ferrique anhydre. Ce fait semble indiquer que ces deux der-

nières molécules d'eau sont de l'eau de constitution et font partie intégrante de la molécule de l'acide.

» Cela est confirmé par le fait suivant : l'acide ferrisulfurique solide, délayé dans de l'acide sulfurique concentré et chauffé à 250°, *se transforme en sulfate ferrique anhydre au sein de l'acide sulfurique.* On est en droit d'en conclure que le sulfate ferrique ne peut pas se combiner avec l'acide sulfurique, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente.

» On doit donc représenter l'acide ferrisulfurique par la formule

$$Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O + 6H^2O.$$

Tandis que ce composé se dissout immédiatement dans l'eau, le composé à $2H^2O$ ne s'y dissout que lentement. Mais les deux dissolutions ont des propriétés identiques.

» *Production d'acide ferrisulfurique par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate ferrique.* — J'ai montré, dans la Note précédente, que l'acide sulfurique se combine très facilement avec le sulfate ferrique; cette facilité de combinaison est telle, que l'on obtient de l'acide ferrisulfurique dans des circonstances tout à fait inattendues. J'ai fait voir dans des Notes antérieures (21 juillet et 3 novembre 1902) que, quand on dissout le sulfate chromique et le sulfate d'aluminium dans l'acide chlorhydrique bouillant, cet acide déplace le tiers de l'acide sulfurique du sulfate et l'on obtient des chlorosulfates $CrSO^4Cl$ et $AlSO^4Cl$. Si l'on dissout de même le sulfate ferrique dans l'acide chlorhydrique bouillant, la dissolution dépose des cristaux d'acide ferrisulfurique et la liqueur renferme du chlorure ferrique. Par conséquent, l'acide chlorhydrique a décomposé une portion du sulfate ferrique, l'a transformé en chlorure ferrique, et l'acide sulfurique libéré s'est combiné avec une autre portion du sulfate ferrique et l'a transformé en acide ferrisulfurique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Les bleus de Prusse et de Turnbull. Une nouvelle classe de cyanures complexes.* Note de M. **P. Chrétien**, présentée par M. A. Ditte.

« Les bleus de Prusse et de Turnbull ne sont ni des ferrocyanures ni des ferricyanures.

» *Bleu de Prusse soluble.* — On lui attribue la composition $FeCy^6FeK$ ou Fe^2Cy^6K. La préparation de ce bleu est connue. On peut l'obtenir très pur en enlevant tous les

produits étrangers par dialyse. Dans ces conditions, il n'a pas la composition précédente. Deux bleus solubles obtenus, l'un en liqueur franchement acide, l'autre en milieu très peu acide, avaient pour composition $(Fe^2Cy^6)^2.KH, 6H^2O$ et $(Fe^2Cy^6)^5K^4H, 20H^2O$.

» En solution, les bleus solubles donnent, avec les sels métalliques, des précipités bleus. M. Wyrouboff (1), qui a préparé ces bleus insolubles à chaud, admet qu'ils doivent être des sels correspondant à deux acides hypothétiques $Fe^3Cy^{12}H^6$ et $Fe^3Cy^{12}H^8$. J'ai préparé à froid le bleu correspondant au baryum; sa composition est $(Fe^2Cy^6)^6BaK^2H^2, 15H^2O$, et c'est à ce type que se rapportent tous les autres; leur composition complexe résulte de la concomittance de deux réactions : la double décomposition de la coagulation du colloïde.

» *Bleu de Prusse insoluble.* — Préparé en présence d'un excès de sel ferrique, sa composition est $Fe^7Cy^{18}, 13H^2O$ qui s'écrit $(Fe^2Cy^6)^3Fe''', 13H^2O$; c'est le sel ferrique correspondant au bleu soluble. Il peut également avoir la composition plus complexe d'un sel double $(Fe^2Cy^6)^mFe^nK^{m-3n}$.

» *Bleu de Turnbull.* — Sa composition est $Fe^5Cy^{12}, 8H^2O$ ou $(Fe^2Cy^6)^2Fe'', 8H^2O$, c'est le sel ferreux correspondant au bleu soluble. Il existe également des sels doubles $(Fe^2Cy^6)^mFe^nK^{m-2n}$.

» *Bleu soluble acide ou acide diferrocyanhydrique.* — La décomposition spontanée de l'acide ferricyanhydrique aux environs de 20° donne naissance à un bleu soluble qui est l'acide auquel se rattachent les bleus précédents, sa composition est $Fe^2Cy^6H, 3H^2O$. La présence du brome active beaucoup la réaction, il y a formation de bromure de cyanogène. Le produit coagulé redevient en grande partie soluble lorsqu'il a été purifié par dialyse.

» L'hydrogène uni au radical Fe^2Cy^6 ne résulte pas de l'analyse; il est nécessaire, pour expliquer l'acidité du produit, la formation des sels correspondants et surtout l'action des alcalis qui donne lieu à la réaction suivante :

$$Fe^2Cy^6H + 4KOH = FeCy^6K^4 + Fe(OH)^3 + H^2O.$$

» Ce nouveau cyanure complexe se rattache immédiatement aux composés décrits par MM. Étard et Bémond (2); l'acide ferrocyanhydrique chauffé à l'abri de l'air leur a donné le composé $Fe^2Cy^6H^2$ qui bleuit à l'air en donnant le cyanure Fe^2Cy^6H et en particulier le sel d'ammonium $Fe^2Cy^6.AzH^4, 3H^2O$.

» Traité par les sels alcalins cet acide complexe donne par double décom-

(1) Wyrouboff, *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII.
(2) Étard et Bémond, *Comptes rendus*, t. LXXXIX.

position, des sels acides; les chlorures de potassium et d'ammonium ont donné les sels $(Fe^2Cy^6)^2KH, 6H^2O$ déjà décrits et $(Fe^2Cy^6)^2AzH^4.H, 6H^2O$. Le nitrate d'argent donne un bleu insoluble, mais il est du même type $(Fe^2Cy^6)^2Ag.H, 7H^2O$.

» Les sels métalliques donnent une réaction plus complexe. A froid le chlorure de baryum donne un bleu qui contient 3 pour 100 de baryum; obtenu à chaud il n'en contient plus. Les sels de manganèse, de cobalt et même de fer donnent des bleus insolubles dont la composition est identique à celle du bleu acide, il y a simple coagulation du colloïde.

» Cette coagulation a également lieu sous l'action de l'acide chlorhydrique. L'absence de double décomposition avec les sels métalliques est conforme aux données de la Thermochimie.

» *Étude calorimétrique.* — Cette étude a été faite en mesurant l'effet thermique qui résulte de la décomposition du bleu par la potasse étendue. Les différents cycles sont faciles à imaginer, les données correspondantes ont été prises dans l'Ouvrage à M. Berthelot [1].

» J'ai obtenu ainsi

$Fe^2Cy^6H, 3H^2O$ sol. + 4KOH diss.
$= FeCy^6K^4$ diss. + $Fe(OH)^3$ pr. + $4H^2O$ liq. . . . . $+25^{Cal},4$

d'où il résulte

$Fe^2 + Cy^6 + H + 3H^2O$ liq. $= Fe^2Cy^6H, 3H^2O$ sol. . . . . $+122^{Cal},15$

» On a de même

$Fe^7Cy^{18}, 13H^2O$ sol. + 12KOH diss.
$= 3FeCy^6K^4$ diss. + $4Fe(OH)^3$ pr. + $13H^2O$ liq. . . . . $+89^{Cal},19$

d'où

$Fe^7 + Cy^{18} + 13H^2O$ liq. $= Fe^7Cy^{18}, 13H^2O$ sol. . . . . $+346^{Cal},5$

» M. Berthelot a donné

$Fe^7 + Cy^{18} = Fe^7Cy^{18}$ pr. . . . . $+348^{Cal},1$

» Les bleus de Prusse solubles précédemment décrits ont donné

$Fe^4 + Cy^{12} + K + H + 6H^2O$ liq. $= (Fe^2Cy^6)^2KH, 6H^2O$ sol. . $+288^{Cal},64$,
$Fe^{10} + Cy^{30} + K^4 + H + 20H^2O$ liq. $= (Fe^2Cy^6)^5K^4H, 20H^2O$ sol. $+795^{Cal},51$.

» Ces nombres conduisent aux conclusions suivantes : si l'on désigne

---

(1) BERTHELOT, *Thermochimie : Données numériques.*

par x la chaleur de dissolution inconnue du bleu acide, la double décomposition en présence du chlorure de potassium dégage $(-17,6 + 2x)^{Cal}$, ce nombre est certainement petit et, quel que soit son signe, la double décomposition partielle a lieu. Mais il en est autrement avec les sels métalliques. La formation du bleu de Prusse, par exemple, dégagerait $-29^{Cal},9$; elle n'a pas lieu, il y a simplement coagulation du bleu acide comme avec les autres sels métalliques.

» Mais à partir des deux bleus de Prusse solubles pris à l'état solide, la formation du bleu de Prusse insoluble dégagera $-3^{Cal},45$ pour le premier et $+8^{Cal}$ pour le second. Ces nombres montrent l'influence du potassium qui, grâce aux 101^{Cal} dégagées par son chlorure dissous, détermine le sens de la réaction.

» On peut encore de ces données thermiques tirer une autre conclusion; en désignant par a la chaleur de formation de $Fe^2Cy^6H, 3H^2O$ à partir des éléments, par b l'effet thermique correspondant au remplacement de l'hydrogène par le potassium, et supposant que la complexité des bleus de Prusse solubles résulte de la simple coagulation de l'acide avec le sel saturé Fe^2Cy^6K, on peut écrire

$$5a + 4b = 795,51,$$
$$2a + b = 288,64.$$

» On tire de là

$$b = 49^{Cal},27 \quad \text{et} \quad a = 119^{Cal},6.$$

» Ce dernier nombre est presque identique à celui qui a été déterminé directement, et ce résultat semble bien indiquer que la coagulation du colloïde joue un grand rôle dans la complexité des réactions où entrent les bleus solubles. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la spartéine. Caractères généraux; action de quelques réducteurs.* Note de MM. **Ch. Moureu** et **A. Valeur**, présentée par M. H. Moissan.

« La spartéine est un alcaloïde liquide et volatil qui, depuis une vingtaine d'années, est employé en thérapeutique, sous forme de sulfate, dans le traitement des affections cardiaques, comme succédané de la digitale. Il fut découvert en 1851 par Stenhouse, qui le retira du genêt à balais (*Spartium scoparium*), plante de la famille des Légumineuses (*Lieb. Annal.*, t. LXXVIII, p. 15).

» Depuis cette époque, plusieurs chimistes se sont occupés de la spartéine, notamment Mills, Bernheimer, Bamberger, Peratoner, Ahrens, et Herzig et Meyer. Malgré leurs nombreuses recherches, on ne sait encore que fort peu de chose sur la structure intime de cet alcaloïde; certains résultats sont même demeurés contradictoires. Nous avons cru intéressant d'entreprendre une étude méthodique de la base, en vue de jeter quelque lumière sur sa constitution chimique.

» La matière première qui a servi à nos recherches n'est autre que le sulfate officinal, sel blanc, très soluble dans l'eau, qui nous a été livré dans un parfait état de pureté par la maison Merck. Au moyen de la lessive de soude, on en déplace l'alcaloïde, qu'on sèche ensuite, en solution éthérée, successivement sur du carbonate de potasse sec et sur de la potasse fondue, et qu'on distille finalement dans le vide.

» *Constantes physiques.* — On obtient ainsi, passant entièrement à 188° (corr.) sous $18^{mm},5$, une huile épaisse, incolore, possédant une saveur très amère et une odeur spéciale analogue à celle de la pipéridine. Sous la pression de 754^{mm} et dans un courant d'hydrogène sec, elle distille sans décomposition à la température de 325° (corr.). $D_0 = 1,034$, et $D_{20} = 1,0196$; $[\alpha]_D = -16°42$ en solution dans l'alcool absolu; $n_D = 1,5293$ à 19°. 100^g d'eau n'en dissolvent, à la température de 22°, que $0^g,304$; la base est, au contraire, très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Elle est facilement entraînable par la vapeur d'eau. Au contact de l'air, elle s'altère en brunissant lentement.

» *Formule brute.* — Il résulte d'une série d'analyses et de déterminations cryoscopiques effectuées par nous, que la spartéine est exempte d'oxygène, et que sa formule brute est $C^{15}H^{26}Az^2$, celle même qui lui fut attribuée par Stenhouse, et à laquelle Gerhardt (*Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 236) préférait à tort une formule en C^{16}.

» *La spartéine est une diamine bitertiaire.* — La spartéine est une base forte, à réaction alcaline, capable de neutraliser les acides les plus énergiques. On peut la titrer très exactement en présence du tournesol, de la phtaléine du phénol, ou de l'hélianthine. La base se montre nettement monoacide au tournesol et à la phtaléine, et diacide à l'hélianthine.

» Le chloroplatinate a pour formule $C^{15}H^{26}Az^2.\ 2HCl.\ PtCl^4 + 2H^2O$, et le picrate, qui fond à 208° (corr.), $C^{15}H^{26}Az^2.\ 2C^6H^2(OH)(AzO^2)^3$.

» Ces faits prouvent surabondamment que les deux azotes de la spartéine sont basiques, et que la spartéine est une diamine.

» De quelle nature sont les deux fonctions amine?

» Mills (*Lieb. Annal.*, t. CXXV, p. 71) d'une part, et Bamberger (*Lieb. Annal.* 1886, p. 368) de l'autre, ont clairement établi, en étudiant l'action des iodures alcooliques, que l'une au moins des deux fonctions amine était tertiaire. C'est ainsi que l'iodure de méthyle fournit l'iodure quaternaire $C^{15}H^{26}Az^2.CH^3I$ ($[\alpha]_D = -22°,75$ en solution aqueuse), dans lequel nous avons pu titrer acidimétriquement la fonction basique restée libre. Cette dernière, d'après nos expériences, est certainement aussi tertiaire : la spartéine, en effet, ne forme ni dérivé nitrosé, ni dérivé benzoylé (par l'action du chlorure de benzoyle en présence de soude caustique).

» La spartéine est donc une diamine ditertiaire; en d'autres termes, chacun des deux atomes d'azote est uni par ses trois valences au carbone.

» *Dans la spartéine, il n'existe aucun groupe méthyle lié à l'azote.* — D'après Ahrens (*Berichte*, t. XXI, p. 825), l'un des deux azotes serait méthylé; en chauffant la spartéine à 200° avec de l'acide iodhydrique, il aurait obtenu des traces d'iodure de méthyle et la base déméthylée $C^{14}H^{24}Az^2$. Herzig et Meyer (*Monatshefte*, t. XVI, p. 606), au contraire, en appliquant leur méthode générale de déméthylation par l'acide iodhydrique, ont abouti à un résultat négatif. Nous avons soigneusement repété sur notre base pure les expériences de ces deux savants, et, comme eux, nous concluons que la spartéine n'est pas méthylée à l'azote.

» *Essais d'hydrogénation.* — Selon Ahrens (*Berichte*, t. XX, p. 2218), en traitant la spartéine par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtiendrait une base secondaire, la dihydrospartéine $C^{15}H^{28}Az^2$. Nos expériences nous permettent d'affirmer que la spartéine n'est pas attaquée dans ces conditions, et que le corps décrit sous le nom de *dihydrospartéine* dans la littérature classique n'existe pas.

» Deux autres essais de réduction, effectués l'un avec le sodium et l'alcool absolu, l'autre avec le sodium et l'alcool amylique, nous ont donné le même résultat. Aussi bien, cette résistance de la spartéine aux réducteurs concorde-t-elle avec ce fait qu'elle ne décolore pas le permanganate en solution acide, réactif généralement considéré comme une excellente pierre de touche pour les doubles liaisons dans les molécules.

» Nous avons voulu ainsi préciser les constantes physiques de la spartéine et donner quelques indications générales sur sa nature chimique. Sa grande stabilité à l'égard des agents réducteurs permet d'affirmer presque à coup sûr que la base est saturée, autrement dit que toutes les liaisons entre ses atomes sont des liaisons simples. Il n'est d'ailleurs pas douteux, d'après la seule inspection de sa formule brute, que la molécule de spartéine renferme deux et peut-être trois chaînes fermées. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers isonitrosomaloniques et leur transformation en éthers mésoxaliques*. Note de MM. **L. Bouveault** et **A. Wahl**, présentée par M. A. Haller.

« V. Meyer et A. Müller ont démontré synthétiquement (*D. ch. G.*, t. XVI, p. 608) que l'acide nitrosomalonique est, en réalité, un dérivé isonitrosé identique avec l'oxime de l'acide mésoxalique; il s'ensuit que les éthers isonitrosomaloniques $AzOH = C\langle{}^{CO^2R}_{CO^2R}$ constituent les oximes des mésoxalates correspondants $CO\langle{}^{CO^2R}_{CO^2R}$. Ces derniers corps étant d'une préparation difficile, nous avons songé à les obtenir par saponification de leurs oximes.

» *Isonitrosomalonate d'éthyle.* — Cet éther a été obtenu par Conrad et Bischoff (*D. ch. G.*, t. XIII, p. 599) dans l'action de l'acide nitreux sur le malonate d'éthyle sodé; ils le décrivent comme une huile d'un jaune clair se décomposant à la distillation. D'après Steyrer et Seng (*Mon. f. Ch.*, t. XVII, p. 633), le dérivé nitrosé ainsi préparé se décompose à la distillation même sous un vide de 2^{mm}; celui qu'ils ont obtenu dans l'action de l'hydroxylamine sur l'éther désoxalique distille à 95° sous 5^{mm} avec une légère décomposition.

» Nous préparons ce produit parfaitement pur avec des rendements d'environ 85-90 pour 100 de la théorie en dissolvant le malonate d'éthyle dans 1^{mol} d'éthylate de sodium et faisant passer, dans la solution maintenue vers 20°-25°, un courant de nitrite de méthyle. La solution fortement colorée en orangé rouge est distillée sous pression réduite pour chasser la majeure partie de l'alcool. On ajoute ensuite de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique qui met l'éther nitrosomalonique en liberté; après avoir rassemblé à l'éther et lavé à l'eau, on distille dans le vide.

» L'*isonitrosomalonate d'éthyle* constitue un liquide incolore, épais, bouillant à 172° sous 12^{mm} sans décomposition; il est plus lourd que l'eau ($D_0^4 = 1,206$) dans laquelle il ne se dissout pas; il est, au contraire, miscible avec les dissolvants organiques.

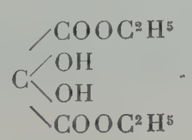
» Si, dans la préparation de cet éther, on abandonne à lui-même le résidu de la distillation de l'alcool, il s'y développe des cristaux qui peuvent être séparés par essorage et recristallisés dans l'alcool absolu bouillant. Ils se déposent sous forme de fines aiguilles blanches qui constituent le *sel acide* de sodium de l'isonitrosomalonate d'éthyle :

$$C\left\langle\begin{array}{l}COOC^2H^5\\ =AzOH\\ COOC^2H^5\end{array}\right. + C\left\langle\begin{array}{l}COOC^2H^5\\ =AzONa\\ COOC^2H^5\end{array}\right. .$$

» Ce sel se dissocie au contact de l'eau en donnant une solution jaune du sel neutre et un précipité huileux de nitrosé qui se dissout lorsqu'on ajoute un alcali.

» *Action du peroxyde d'azote sur le nitrosomalonate d'éthyle.* — Nous faisons barboter des vapeurs de peroxyde d'azote (obtenu dans l'action du sulfate acide de nitrosyle sur le nitrate de sodium fondu) dans l'isonitrosé maintenu à 0°. Il se déclare une réaction assez vive accompagnée d'un dégagement gazeux. Quand celui-ci s'est arrêté et que le liquide contient un excès de peroxyde d'azote, on retire le ballon de la glace en surveillant le thermomètre, et, chaque fois que la température atteint 30°, on refroidit avec de l'eau. Lorsque la température est devenue constante, on soumet le produit à la distillation fractionnée dans le vide. On constate la première fois une légère décomposition qui ne se reproduit plus; on obtient deux fractions principales bouillant, sous 12^{mm} à 15^{mm}, à 95°-110° et à 110°-130°.

» La première est d'un vert clair, s'échauffe fortement au contact de l'eau qui la décolore aussitôt et dans laquelle elle se dissout très aisément. Refroidie, elle dépose une abondante cristallisation d'hydrate de mésoxalate d'éthyle



qui, recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, forme de gros prismes incolores fondant à 57° et identiques à ceux décrits par Anschütz et Parlato (*D. ch. G.*, t. XXV, p. 3615).

» Quant au produit bouillant à 110°-130°, nous avons constaté qu'il donne, avec l'ammoniaque alcoolique et avec la potasse, des sels bien cristallisés que nous avons reconnus identiques à ceux du nitromalonate d'éthyle. En décomposant le sel ammoniacal par l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu du *nitromalonate d'éthyle* parfaitement pur, bouillant à 133°-135°, sous 14^{mm}, comme celui que nous avons décrit il y a déjà quelque temps (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1051).

» Le peroxyde d'azote a donc agi, dans cette réaction, de deux manières différentes : 1° à la manière de l'acide nitreux, en transformant une oxime en la cétone correspondante; 2° en cédant au produit un atome d'oxygène.

» *Isonitrosomalonate de méthyle.* — Le malonate de méthyle a été nitrosé de la même manière que son homologue supérieur; il distille dans le vide à 168° sous 16^{mm} et cristallise par refroidissement; après recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il constitue de magnifiques aiguilles blanches, fondant à 67°, solubles dans l'eau. Cet éther a déjà été obtenu par M. Muller (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. I, p. 536) en traitant l'isonitrosocyanacétate de méthyle par l'alcool méthylique chlorhydrique.

» Si, dans la préparation que nous indiquons, on ajoute à la solution alcoolique alcaline concentrée son volume d'eau, elle s'échauffe fortement et abandonne des cristaux qui se déposent, de leur solution alcoolique ou aqueuse, en magnifiques cristaux jaunes. Ces cristaux constituent le sel de sodium

$$C \left\langle \begin{array}{l} COOCH^3 \\ =AzONa \\ COOCH^3 \end{array} \right. + 2H^2O.$$

» L'éther méthylique est donc doué de propriétés plus acides que son homologue supérieur, car il donne un sel neutre stable.

» *Action du peroxyde d'azote.* — L'opération a été faite comme dans le cas précédent, mais elle n'a donné qu'une assez faible quantité de nitromalonate de méthyle dont nous avons analysé le sel ammoniacal obtenu très bien cristallisé.

» Le produit principal de la réaction est le mélange de *mésoxalate de méthyle* et de son hydrate; ce dernier, après une recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, forme d'admirables cristaux tabulaires, fondant à 81°, très solubles dans l'eau. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène du β-o-cyclohexanediol.* Note de M. **Léon Brunel**, présentée par M. Haller.

« J'ai décrit, dans une Note précédente, la préparation de quelques dérivés d'addition de l'oxyde d'éthylène du β-o-cyclohexanediol. L'étude des composés obtenus par action de AzH^3 sur cet éther fait l'objet de la présente Communication.

» Lorsqu'on chauffe en vase clos l'oxyde d'éthylène $C^6H^{10}.O$ avec un grand excès de AzH^3 dissous dans l'eau ou l'alcool, il se forme en quantité sensiblement théorique un *orthoaminocyclohexanol* suivant la réaction

$$C^6H^{10}.O + AzH^3 = OH.C^6H^{10} - AzH^2.$$

» En réduisant la proportion d'ammoniaque, on obtient en outre 2 *di-oxycyclohexylamines* isomères, l'amine primaire formée d'abord réagissant sur l'excès d'oxyde d'éthylène :

$$OH - C^6H^{10} - AzH^2 + C^6H^{10}.O = OH - C^6H^{10} - AzH - C^6H^{10} - OH.$$

» Il semble qu'en poursuivant la réaction on doive obtenir, par combinaison de chacune des deux amines secondaires précédentes à l'oxyde hydroaromatique, des amines tertiaires $(OH - C^6H^{10})^3 \equiv Az$. Le résultat est négatif.

» L'*orthoaminocyclohexanol*, $OH - C^6H^{10} - AzH^2$, est une masse cristalline incolore, à odeur faible de pipéridine, inaltérable à la lumière, soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Il fond à 66°, bout à 219° sans altération, est très hygroscopique et fixe avec avidité CO^2.

» Le chlorhydrate cristallise en aiguilles fusibles à 175°. L'azotate fond à 144°.

» Les *di-oxycyclohexylamines*, $OH - C^6H^{10} - AzH - C^6H^{10} - OH$ prennent naissance quand on chauffe en tubes scellés 1^{vol} d'oxyde d'éthylène et 2^{vol} de solution alcoolique de AzH^3. Après refroidissement, les tubes sont garnis d'une abondante cristallisation d'écailles nacrées, constituant la première amine que je désignerai provisoirement sous le nom de β_1-*di-oxycyclohexylamine;* la deuxième amine ou β_2-*di-oxycyclohexylamine* se trouve dans l'eau mère alcoolique. On essore les cristaux et l'on fait recristalliser de l'alcool bouillant. La β_2-amine est isolée par évaporation de l'eau mère et traitement du résidu par la benzine bouillante qui abandonne la β_2-amine par refroidissement.

» La β_1-*di-oxycyclohexylamine* cristallise en paillettes incolores, fusibles à 153°, peu solubles dans l'eau et l'alcool. Le chlorhydrate fond en se décomposant à 266°. La *nitrosamine* $(HO - C^6H^{10})^2 = Az - AzO$ cristallise en prismes jaunâtres fusibles à 148°.

» La β_2-*di-oxycyclohexylamine* cristallise en petites aiguilles incolores, inodores, fusibles à 114°. Le chlorhydrate fond à 192°. La *nitrosamine* cristallise en petits prismes jaunâtres fusibles à 171°. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la nutrition des plantes étiolées.* Note de M. G. André.

« Mes essais faisant suite à ceux que j'ai publiés (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1401 et 1571) ont été disposés de la façon suivante :

» Des Haricots d'Espagne, semés le 12 juin 1902 dans de grands pots pleins de terre végétale, à l'obscurité, ont été récoltés, dans une première série, le 1er juillet. L'ana-

lyse a porté sur les cotylédons d'une part et sur les plantules d'autre part. Dans une deuxième série, les plantes, étiolées du 12 juin au 1er juillet, ont été privées de leurs cotylédons à cette dernière date, puis abandonnées ainsi jusqu'au 17 juillet, époque où on les a retirées du sol et analysées. Enfin, dans une troisième série, l'étiolement a été poursuivi du 12 juin au 17 juillet, époque à laquelle a été effectuée l'analyse séparée des cotylédons et des plantules. Voici le Tableau des expériences :

		Première série. — Étiolement du 12 juin au 1er juillet.		Deuxième série. — Plantes privées de leurs cotylédons du 1er au 17 juillet.	Troisième série. — Étiolement du 12 juin au 17 juillet.	
	Graines.	Cotylédons.	Plantes.		Cotylédons.	Plantes.
Poids de 100 unités humides.	160g,06	320g,11	512g,02	491g,80	179g,88	895g,68
Poids de 100 unités sèches...	141,46	73,45	35,59	27,71	26,93	52,72
Poids des cendres totales...	5,913	4,480	4,587	4,545	3,129	6,600
100 unités sèches, cendres déduites..............	135,547	68,97	31,003	23,443	23,801	46,120
Azote total................	5,234	2,592	2,300	2,070	0,988	3,727
Asparagine..	»	1,189	2,477	3,835	0,702	7,707
Hydrates de carbone solubles dans l'eau (calculés en glucose)..................	10,453	4,223	0,904	0,063	0,191	0,079

» I. L'examen des chiffres consignés dans ce Tableau montre que l'ensemble de 100 unités sèches de la première série pèse, cendres déduites,

$$68^g,970 + 31^g,003 = 99^g,973,$$

alors que 100 graines sèches, cendres déduites, pèsent 135g,547. Il y a donc eu une perte de 35g,574 de matière organique pendant 18 jours de végétation à l'obscurité, soit 26,2 pour 100. Les plantules ont élaboré 31g,003 de matière organique aux dépens seuls de leurs cotylédons, c'est-à-dire des graines initiales. L'ensemble de 100 unités sèches de la troisième série pèse, cendres déduites, 69g,921. Ce chiffre, comparé au poids des graines initiales, accuse une perte de 65g,626 de matière organique, soit 48,4 pour 100. Pendant ce temps, les plantules ont élaboré 46g,120 de matière organique aux dépens seuls des cotylédons. Du 1er au 17 juillet, elles n'ont donc augmenté le poids de leur matière organique que de 46g,120 — 31g,003 = 15g,117.

» Les cotylédons des plantes de la première série, en perdant un poids de matière organique de 135g,547 — 68g,97 = 66g,577, ont élaboré 31g,003 de plante, soit 46 pour 100 de cette perte. Dans la troisième série, les cotylédons ont perdu

$$135^g,547 - 23^g,801 = 111^g,746$$

et n'ont produit que 46g,120 de plante, soit 41 pour 100 de la perte de poids.

» Entre le 1er et le 17 juillet, la perte cotylédonnaire s'est élevée à

$$68^g,97 - 23^g,801 = 45^g,169$$

et le gain des plantules en matière organique ne s'est accru que de

$$46^g,120 - 31^g,003 = 15^g,117,$$

soit 33 pour 100 de la perte de poids des cotylédons. L'examen des chiffres fournis par la deuxième série montre que les plantes qui ont végété sans cotylédons, du 1er au 17 juillet, ne pèsent plus, à cette dernière date, que $23^g,443$, soit donc une perte de $31^g,003 - 23^g,443 = 7^g,560$ dans l'espace de 17 jours.

» II. Les cendres totales des plantes de la deuxième série pèsent sensiblement le même poids que celles des plantes de la première ($4^g,545$ et $4^g,587$). Or si les plantes de cette première série, encore munies de leurs cotylédons, n'ont pas pris au sol d'acide phosphorique et ne lui ont emprunté que de très faibles doses de potasse, elles lui ont, au contraire, soustrait d'assez fortes proportions de silice et de chaux, ainsi que je l'ai de nouveau vérifié (*Comptes rendus,* t. CXXX, p. 1198).

» Les plantes étiolées de la première série ont emprunté à leurs cotylédons 59 pour 100 de l'acide phosphorique que ceux-ci contenaient; celles de la troisième série, dont l'étiolement a duré 17 jours de plus, 74 pour 100.

» III. La somme de l'*azote total* des cotylédons et des plantes (1re et 3e séries) est inférieure de $\frac{1}{14}$ à $\frac{1}{10}$ à celle de l'azote des graines initiales. Les plantes de la première série renferment 44 pour 100 de l'azote de la graine initiale; celles de la troisième série, 71 pour 100. La transformation de l'azote protéique en asparagine se poursuit, aussi bien chez les plantes de la troisième série pourvues de leurs cotylédons et pour lesquelles la dose de cet amide est le double de ce qu'elle était chez les plantes de la première série (6,96 pour 100 de la matière sèche dans ce dernier cas et 14,6 dans le premier), que chez les plantes dépourvues de leurs cotylédons (13,84 pour 100 de la matière sèche). C'est là un fait digne de remarque. L'azote de cette asparagine représente environ 22 pour 100 de l'azote total dans les plantes de la première série, 43 dans celles de la troisième, 38 dans les plantes étiolées dépourvues de leurs cotylédons.

» *Les hydrates de carbone solubles dans l'eau,* à mesure que progresse l'étiolement, disparaissent des cotylédons. Ceux-ci en contiennent 5,75 pour 100 de la matière sèche (1re série) et seulement 0,71 (3e série). La même chose a lieu chez les plantes : celles de la première série en contiennent 2,57, celles de la troisième 0,15. Les plantes dépourvues de cotylédons n'en renferment que 0,23.

» Les cotylédons des plantes de la troisième série ont transformé leurs hydrates de carbone solubles dans l'eau et une grande partie des hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus en cellulose, puis en vasculose. La cellulose, qui n'entre que pour 10,54 pour 100 de la matière sèche dans les cotylédons de la première série, figure pour 15,85 dans ceux de la troisième : la vasculose représentant respectivement 4,53 dans le premier cas et 7,81 dans le second.

» Les plantes attenant encore à leurs cotylédons et celles qui en sont dépourvues se comportent à ce dernier égard comme les cotylédons eux-mêmes. Chez ces dernières plantes, la proportion centésimale des hydrates de carbone saccharifiables, de la cellulose et de la vasculose est sensiblement la même que chez les plantes pour lesquelles les cotylédons ont été maintenus jusqu'à la fin de l'expérience (17 juillet) : soit, pour

les hydrates de carbone saccharifiables, 12,06 et 11,10; pour la cellulose, 22,47 et 23,38; pour la vasculose, 5,58 et 5,96 pour 100 de la matière sèche.

» L'ensemble des résultats que je viens d'exposer montre par quel mécanisme la plantule étiolée se nourrit aux dépens de ses cotylédons et quels sont les emprunts successifs qu'elle leur fait soit en matières organiques, soit en matières minérales. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle. Procédé de préparation.* Note de M. S. **Posternak**, présentée par M. Armand Gautier.

« J'ai décrit, il y a 3 ans [1], un principe immédiat nouveau que j'avais isolé des graines de sapin rouge et retrouvé plus tard dans toutes les graines étudiées par moi (courge, pois, lentille, lupin blanc et jaune), ainsi que dans la pomme de terre. Il s'agissait d'un acide phospho-organique, entrevu déjà en 1872 par Pfeffer, comme faisant partie des globoïdes inclus dans les grains d'aleurone, et que Palladine, Schulze et Winterstein ont signalé plus récemment dans les graines de moutarde noire. L'analyse des mélanges de sels barytiques et calciques de cet acide m'a conduit à la formule très simple CH^5PO^5, qui diffère de celle de l'acide phosphorique par les éléments de l'*aldéhyde formique*.

» Cette constatation, jointe aux observations bien connues de Schimper sur l'influence de la lumière et de la chlorophylle sur l'assimilation des phosphates minéraux, m'a paru démontrer que ces derniers sels subissent, dans les feuilles, au cours de l'assimilation chlorophylienne, une *transformation indépendante en molécules organiques* sans participer, à ce moment, à la synthèse des albuminoïdes qui s'y opère. Il semblait découler, en outre, de la composition chimique de la matière en question, une confirmation directe de l'hypothèse de Baeyer sur le rôle de la formaldéhyde comme stade intermédiaire de la réduction du gaz carbonique dans l'appareil chlorophyllien.

» Ma première publication n'était pas de nature à mettre entièrement hors de doute des notions d'une telle importance pour la physiologie végétale. Aussi, ai-je poursuivi ces recherches, tant au point de vue de la mé-

---

(1) *Revue générale de Botanique,* t. XII, 1900, p. 5.

thode de préparation de la matière phospho-organique qu'au point de vue de sa composition et de sa constitution chimiques.

» *Procédé de préparation.* — Il s'applique surtout aux graines oléagineuses. Ces graines, débarrassées de leur huile et finement pulvérisées, sont soumises à l'extraction répétée à l'acide chlorhydrique très dilué. Aux extraits acides réunis, presque complètement exempts d'albuminoïdes, on ajoute de l'acétate de soude en quantité suffisante pour remplacer l'acide minéral libre par l'acide acétique, puis de l'acétate de cuivre jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par un excès de ce dernier sel. Le précipité bleu vert, formé dans ces conditions, est essoré à la trompe, lavé et soumis à l'action de l'acide sulfhydrique. On sépare le sulfure de cuivre par filtration, on évapore dans le vide le liquide filtré jusqu'à consistance sirupeuse et l'on dessèche et pulvérise finalement le résidu après un traitement préalable à l'alcool.

» J'ai obtenu ainsi des graines de sapin rouge, de chènevis, de colza, de sésame et de tournesol, de 1,5 à 2,2 pour 100 de leur poids d'une poudre blanche, parfaitement soluble dans l'eau, exempte d'azote et de phosphates inorganiques et *contenant près de* 22 *pour* 100 *de phosphore*. Cette poudre est un mélange de sels acides de magnésie et de chaux (avec un peu de fer et de manganèse) de l'acide phospho-organique en question.

» Voici quelques chiffres recueillis dans des essais quantitatifs; ils montrent la richesse des graines en acide phospho-organique. Il a été trouvé :

Semences.	Phosphore total pour 100 de semence.	P. de l'acide phospho-organique isolé pour 100 de semence.	P. de l'acide isolé en pour 100 du P. total.
Sapin rouge	0,656	0,600	91,46
Chènevis décortiqué	1,460	1,330	91,44
Tournesol décortiqué	0,830	0,723	86,26

» J'ai indiqué, dans le travail cité plus haut, quelques raisons plaidant en faveur de la localisation de la matière phospho-organique dans les grains d'aleurone. La méthode précédemment décrite, appliquée à ces formations morphologiques isolées des graines, a fourni des résultats qui confirment cette manière de voir.

Grains d'aleurone de :	Phosphore total pour 100 de semence.	P. de l'acide phospho-organique isolé pour 100 de semence.	P. de l'acide isolé en pour 100 du P. total.
Sapin rouge	2,67	2,58	96,8
Chènevis	3,83	3,61	94,3
Tournesol	2,78	2,71	97,5

» Pour isoler la matière phospho-organique des graines de céréales et de légumineuses, il est plus avantageux de faire l'extraction avec de l'eau distillée. Les extraits aqueux sont alcalinisés fortement avec la soude, puis précipités par un léger excès de

chlorure de calcium. On filtre et lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on procède ensuite, avec la solution qui en résulte, comme il a été indiqué plus haut pour l'extrait acide des graines.

» J'ai pu isoler de cette façon la matière phospho-organique des farines de froment, de maïs, de pois, de lentilles et de haricots blancs. Voici les rendements obtenus pour ces trois dernières graines :

	Phosphore total pour 100 de semence.	P. de l'acide phospho-organique isolé pour 100 de semence.	P. de l'acide isolé en pour 100 du P. total.
Pois	0,367	0,260	70,8
Lentilles	0,299	0,247	82,6
Haricots blancs	0,512	0,418	81,6

» Grâce à cette modification du procédé initial, il m'a été possible de préparer la matière phospho-organique du suc des tubercules de dahlia, des bulbes d'*Allium cepa* et des carottes. Toutes ces préparations furent reconnues identiques, d'après des principes qui seront développés ultérieurement.

» En résumé, il a été facile d'isoler, de toutes les graines étudiées, de 70 à 90 pour 100 environ de leur phosphore, sous forme d'un mélange des sels acides d'un acide phospho-organique très riche en ce métalloïde. Le même acide se trouve dans tous les turbercules, bulbes et rhizomes examinés, c'est-à-dire dans les organes où sont emmagasinées les matières de réserve; dans les graines, il est localisé dans les grains d'aleurone. Ces formations morphologiques étant d'origine métaplasmique, et les substances qui les composent jouant le rôle de matières de réserve, il n'est pas douteux que le même rôle appartient à l'acide phospho-organique dont je viens de parler.

» Il importe de rappeler, en terminant, que la quantité de lécithine isolée des graines par différents auteurs (Töpler, Schulze et Steiger, etc.) est relativement très faible et représente de 1 à 7 pour 100 du phosphore total. Au point de vue de la nutrition phosphorée de l'embryon végétal, la lécithine n'occupe, par conséquent, qu'une place tout à fait secondaire. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur des racines dressées de bas en haut, obtenues expérimentalement*. Note de M. H. Ricôme, présentée par M. Gaston Bonnier.

« La racine principale de la plupart des végétaux, celle de la Fève notamment, se dirige verticalement de haut en bas. J'ai réussi à obtenir des

racines de Fève dressées vers le haut, au moyen d'un artifice d'expérience, à l'aide du pendule.

» Supposons qu'une racine, préalablement orientée de bas en haut, soit placée dans cette position au bout d'un fil à plomb oscillant. A chaque oscillation, la racine est sollicitée par la pesanteur du côté gauche, par exemple, dans la première moitié de la course du pendule, du côté droit dans la seconde moitié, de sorte qu'en définitive, les deux actions contraires se contre-balançant, la racine continue à pousser en ligne droite et vers le haut, suivant la direction du fil. De cette façon, l'équilibre ne serait réalisé que dans un plan; il est nécessaire, pour empêcher l'incurvation de la racine, qu'il le soit dans tous les plans. On obtient facilement ce résultat en faisant décrire au pendule une ellipse et en lui imprimant un léger mouvement de rotation, à l'aide d'une torsion du fil de suspension.

» Ce dispositif ne réalise pas, il est vrai, un équilibre stable, à cause des inégalités de la croissance sur les diverses faces de l'organe. Lorsque cette inégalité provoque un déplacement de la racine, le mouvement pendulaire ne peut la ramener dans la position primitive. Pratiquement, cependant, on obtient ainsi une forte proportion de racines dressées (environ les trois quarts).

» Les plantes étaient placées dans un vase et orientées de façon que les racines fussent dirigées, les unes vers le bas dans leur position normale, les autres vers le haut en position renversée. Le vase était attaché au bout d'un fil suspendu au plafond de la salle d'expériences. Divers milieux ont été employés : terre de bruyère, sable fin, gélose. Ils présentent tous quelque inconvénient. Celui qui a donné les meilleurs résultats, bien que de prime abord il paraisse bien hétérogène, est la sciure de bois humide, sans excès d'eau.

» On obtient de cette façon des racines qui, dans le cas le plus favorable, se sont allongées de 18^{mm} en 24 heures, tout en restant dressées. Les racines dressées sont en tout point comparables aux racines normales.

» Il était intéressant de se demander comment s'effectue la croissance dans des organes dont la position est inverse de la position normale, par rapport à la direction de la pesanteur. Il résulte d'une vingtaine d'expériences qu'aucune modification ne se produit dans l'accroissement longitudinal.

» Il n'est pas rare d'obtenir côte à côte des racines dressées et des racines pendantes parfaitement superposables, au bout de 24 heures d'expérience. Dans l'un et l'autre cas, la croissance suit la même marche. Les traits marqués à l'encre de Chine de millimètre en millimètre se correspondent à peu près rigoureusement à la fin de l'expérience. La croissance s'effectue normalement. Elle est maximum dans le troisième millimètre à partir de l'extrémité, décroît de part et d'autre de cette région, devient très faible à partir du septième millimètre. Enfin aucun allongement ne se produit à partir du onzième millimètre. Les racines soumises à l'expérience avaient une longueur totale variant de 10^{cm} à 25^{cm}.

» Par contre, les différences d'humidité et d'aération du milieu d'inclusion provoquent des modifications considérables de la croissance. Mais ces modifications sont les mêmes dans les deux catégories de racines.

» En résumé, il est possible de faire croître des racines en sens inverse de leur direction normale, c'est-à-dire de bas en haut. On ne constate aucune différence d'accroissement longitudinal entre les racines dressées et les racines normales pendantes, bien que la pesanteur soit dirigée vers la base de l'organe dans le premier cas, vers le sommet dans le second. La pesanteur n'a donc ni action accélératrice, ni action retardatrice sur la croissance en longueur des racines. »

BOTANIQUE. — *Une Passiflorée à résine.* Note de M. **Henri Jumelle**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Cette Passiflorée, appelée *ola-boay* par les Sakalaves dans le Boina, est l'*Ophiocaulon Firingalavense* D. d. C.

» Sans vouloir trop empiéter sur la description que donnera sans doute prochainement de cette nouvelle espèce M. Drake del Castillo, disons que c'est une liane à tige glabre, munie de vrilles simples, avec des feuilles longuement pétiolées, cordées à la base, trilobées, le lobe médian étant plus grand que les deux latéraux. Les fleurs mâles, disposées en grappes, sont à lobes calicinaux linéaires aigus, plus longs que les pétales, qui sont blancs. Les fleurs femelles et les fruits sont inconnus.

» Une des principales particularités de la plante est le volumineux renflement, en forme de pain de sucre, que présente la partie inférieure de son tronc. La tige peut ainsi à sa base atteindre 30^{cm} de diamètre, et davantage, et n'en plus avoir que 5 à $1^{m},50$ plus haut. « De plus, nous dit notre correspondant, M. Perrier de la Bathie, » l'écorce est recouverte d'un enduit de cire verte qui peut avoir 1^{cm} d'épaisseur. »

» Ce dernier caractère n'est, d'ailleurs, qu'un point de contact de plus entre notre *Ophiocaulon* de Madagascar et les trois espèces déjà connues, et qui sont l'*Ophiocaulon cissampeloïdes* Hook. f., de Fernando-Po, du Gabon et de l'Angola, l'*Ophiocaulon cynanchifolium* Mast., des mêmes régions, et l'*Ophiocaulon gummiferum* Mast., du Zanguebar.

» Pour tout le genre, en effet, il est dit, par exemple, dans le *Pflanzenfamilien* d'Engler, que la tige est « recouverte d'une couche cireuse blanchâtre ».

» Et l'on remarquera que c'est toujours le même qualificatif de « cire » qu'on retrouve dans toutes ces descriptions. Or ce ne peut être que la localisation superficielle du produit sécrété qui a amené à employer ce terme; car, si nous en jugeons par l'échantillon de substance que nous avons reçu, c'est plutôt le nom de *résine* que celui de *cire* qui convient, du moins pour l'*Ophiocaulon Firingalavense*.

» La substance qui nous est parvenue a été recueillie par notre correspondant lui-même, qui a frappé et raclé l'écorce de la base du tronc, puis a mis le tout dans un linge et l'a fondu dans l'eau bouillante.

» Il nous a ainsi envoyé un petit bloc ovoïde d'une matière vert brunâtre et terne extérieurement, brillante, au contraire, sur la coupe, qui rappelle assez bien celle d'un fragment de résine de *Gardenia* de Nouvelle-Calédonie. L'ensemble paraît comme formé de nombreuses larmes brillantes, incluses dans une petite quantité de poussière vert pâle qui dessine des veines sur les cassures.

» C'est donc déjà là l'aspect d'une résine plus que d'une cire. Et, d'autre part, le produit se comporte à l'égard des dissolvants comme une résine.

» Étant très friable, il est facilement pulvérisé; et la poudre se dissout dans les proportions suivantes : 92 pour 100 dans le chloroforme, 83 pour 100 dans le sulfure de carbone, l'éther sulfurique et la benzine, 81 pour 100 dans l'alcool froid et le toluène, 78 pour 100 dans l'acétone.

» Dans tous les cas, ces dissolutions ont, après évaporation, laissé au fond des cristallisoirs une couche d'une matière amorphe, comme celle qu'on obtient lorsqu'on prépare par les mêmes procédés la résine de *Gardenia*.

» On sait, par contre, que les cires animales ou végétales, très solubles dans le chloroforme, l'éther ou la benzine, le sont très peu dans l'alcool froid.

» Mais que penser, dès lors, de la localisation, en apparence extérieure, de la substance dans la plante? Pour s'en rendre compte, il eût été désirable, évidemment, de pouvoir examiner un fragment de la base du tronc, dans la partie épaissie où le produit est recueilli. Malheureusement, ne possédant pas un tel échantillon, nous avons dû nous contenter de l'étude d'un petit fragment de rameau que nous a obligeamment communiqué M. Drake del Castillo.

» Sur la section transversale de cette branche, de 2^{mm} environ de diamètre, liber et bois forment un anneau, en dehors duquel le péricycle présente une rangée de faisceaux fibreux bien séparés. Mais ce qui frappe tout de suite est la présence de nombreuses cellules résineuses, qu'on trouve : 1° dans l'écorce, principalement dans la région profonde; 2° vers la périphérie du liber, immédiatement en dedans de la couche péricyclique; 3° dans la zone périmédullaire sclérifiée qui borde la partie interne de l'anneau ligneux; 4° dans la moelle. En toutes ces régions, ces cellules sont disposées suivant des files longitudinales, particulièrement nombreuses dans l'écorce et dans la moelle.

» La feuille possède, au reste, les mêmes cellules sécrétrices.

» Dans le pétiole, dont le centre est occupé par un groupe circulaire de faisceaux libéro-ligneux, se touchant presque par leurs pointes, les plus grandes de ces cellules se trouvent dans le parenchyme, surtout au voisinage des faisceaux et dans leurs intervalles. Des éléments plus petits se remarquent toutefois aussi dans le liber, et même quelques-uns, quoique plus rares, dans le bois.

» Dans le mésophylle du limbe, les cellules analogues occupent les deux parenchymes palissadique et lacuneux.

» Donc, bien qu'extérieure, en apparence, à la base du tronc, la substance est, en réalité, intracellulaire, et sa localisation est comparable à celle des résines de *Gardenia*.

» Toutefois, contrairement à ce qui a lieu pour ces dernières, il n'y aurait pas de sécrétion résineuse de la part des cellules épidermiques de la tige, et sur le renflement du tronc, ce ne serait ainsi qu'à la suite de l'exfoliation des assises corticales externes non résinifères, après l'apparition d'un périderme que nous n'avons pu voir dans le tout petit fragment de jeune rameau que nous avons examiné, que les éléments résineux deviendraient superficiels et formeraient cette épaisse couche périphérique.

» Et notons qu'on s'expliquerait assez bien, de cette manière, le résidu relativement fort que laisse, même avec le chloroforme, la solution de notre substance. En raclant l'écorce, on recueille nécessairement les débris cellulaires qui sont mélangés à la résine.

» Quant à la partie (10 pour 100 environ) soluble dans le chloroforme, mais insoluble dans les autres liquides, il est possible qu'elle corresponde au revêtement cireux de l'épiderme. Lorsqu'on reprend par l'alcool la portion qui s'est dissoute dans le chloroforme, il reste en dépôt, au fond de la solution alcoolique, une substance blanche, un peu grasse au toucher.

» Mais, en tout cas, on voit qu'il reste, au moins sur la masse totale, 83 pour 100 de résine, 8 pour 100 environ représentant, d'autre part, des impuretés constituées essentiellement par des débris végétaux.

» Telle que nous l'avons reçue, cette masse avait pour densité 0,980 environ; mais, après qu'elle a été refondue et pétrie, la densité a été de 1,014 à 1,020.

» Dans l'eau chaude, la résine commence à se ramollir vers 65° et est complètement pâteuse entre 85° et 90°.

» Enfin, d'après les dosages qu'a bien voulu faire, sur notre demande, M. Duvillier, la quantité d'iode fixé par 100 parties de la portion soluble dans le chloroforme est de 34,7. On sait encore que, d'après M. Buisine, le titre d'iode est ordinairement beaucoup plus faible (6 à 11 pour 100) pour les cires animales ou végétales. »

ZOOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'*Æpyornis *de Madagascar.* Note de M. Guillaume Grandidier, présentée par M. Edmond Perrier.

« A côté de la faune actuelle de Madagascar, déjà si caractéristique de ce petit continent zoologique qui semble être resté le témoin unique d'un âge géologique disparu, vivait à une époque encore récente, tout un autre groupe d'animaux dont les plus remarquables étaient les grands lémuriens des genres *Megaladapis* et *Archæolemur* et les *Æpyornis*. Leur extinction ne remonte pas à un nombre très considérable de siècles, car ils ont été contemporains de l'homme et sur beaucoup de leurs vestiges on trouve des traces de travail humain.

» Le premier représentant de cette faune sub-fossile a été signalé à l'Académie des Sciences, en 1851, par Geoffroy Saint-Hilaire, qui avait reçu de la côte sud-ouest de Madagascar des œufs et quelques ossements. Il les avait décrits sous le nom d'*Æpyornis maximus*.

» Pendant la longue période qui s'est écoulée de 1851 à 1893, sauf les travaux de MM. Milne-Edwards et A. Grandidier ([1]), aucun document



Æpyornis ingens. (Réduction au dixième environ.)

important n'a été publié à ce sujet et l'étude paléontologique de Mada-

([1]) *Observations sur le gisement des œufs d'Æpyornis*, par A. GRANDIDIER, C. R., 1903, 2ᵉ *Semestre*. (T. CXXXVII, N° 3.)

gascar n'a été reprise que dans ces dernières années, pendant lesquelles plusieurs voyageurs ont recueilli des collections importantes d'ossements fossiles.

» Le but de la présente Note est de montrer la reconstitution [1] de la partie inférieure du squelette du plus grand des *Æpyornis* qui est, en même temps, je crois, le plus grand des oiseaux connus.

» J'ai rapporté ces ossements, dont plusieurs sont nouveaux, de la côte ouest de Madagascar, des environs de Belo, où ils étaient enfouis dans les dunes de sable qui bordent la mer.

» Ces restes qu'il faut attribuer, momentanément au moins, à l'*Æpyornis ingens* (Milne-Edwards et Grandidier) [car peut-être dans l'avenir faudra-t-il ramener cette espèce à l'*Æpyornis Titan* (Andrews) décrit quelques mois avant l'*Æp. ingens*], étaient mêlés à de nombreuses coquilles d'œufs. Nous avons pu nous assurer qu'elles avaient appartenu à des œufs énormes d'une contenance de 9^l à 10^l semblables à ceux que Geoffroy Saint-Hilaire, dans son Mémoire de 1851, avait attribués à l'*Æpyornis maximus*. C'est une erreur qu'il importe de signaler et de réparer, car tout semble indiquer que ces œufs doivent être rapportés à l'espèce qui nous occupe.

» La partie du squelette de l'*Æp. ingens* tel qu'il vient d'être reconstitué peut être comparée au squelette d'autres groupes d'oiseaux et aider ainsi à placer la famille des *Æpyornis* dans la série zoologique; il en est trois avec lesquels il y a des analogies frappantes, ce sont les *Apteryx*, les *Emeus* de la Nouvelle-Hollande et les *Dinornis*. Il est intéressant de remarquer que tous ces animaux appartiennent à la faune océanienne avec laquelle la faune malgache a déjà des liens si étroits. N'y aurait-il pas là une nouvelle preuve à apporter de l'existence de la Lémurie?

» Les principales dimensions sont :

» *Fémur :* Longueur totale, $0^m,44$; largeur de la partie supérieure (y compris la tête fémorale), $0^m,19$; de la partie inférieure, $0^m,20$; circonférence au point le plus étroit de la diaphyse, $0^m,265$.

(*Comptes rendus* du 9 septembre 1867). — *Sur les découvertes zoologiques faites à Madagascar,* par A. GRANDIDIER (Note de M. H. Milne-Edwards dans les *Comptes rendus* du 14 décembre 1868). — *Nouvelles observations sur les caractères zoologiques et les affinités naturelles de l'*Æpyornis *de Madagascar,* par A. MILNE-EDWARDS et A. GRANDIDIER. (*Annales des Sciences naturelles*, Paris, 1869).

(1) Cette reconstitution a été faite au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, sous la direction de M. Oustalet, par les soins de M. Terrier, chef du Laboratoire de taxidermie.

» *Tibia :* Longueur totale, $0^m,78$; largeur de la partie supérieure, $0^m,18$; de la partie inférieure, $0^m,16$; circonférence au point le plus étroit de la diaphyse, $0^m,21$; épaisseur antéro-postérieure en ce même point, $0^m,046$; épaisseur latérale en ce même point, $0^m,08$.

» *Métatarsien :* Longueur totale, $0^m,42$; largeur de la partie supérieure, $0^m,17$; de la partie inférieure, $0^m,16$; épaisseur des trochlées : 1re trochlée externe, $0^m,045$; 2e trochlée médiane, $0^m,06$; 3e trochlée interne, $0^m,045$. »

MINÉRALOGIE. — *Les enclaves basiques des volcans de la Martinique et de Saint-Vincent.* Note de M. **A. Lacroix**, présentée par M. de Lapparent.

« J'ai signalé déjà à l'Académie l'existence d'enclaves homœogènes semi-cristallines parmi les produits rejetés par les premières éruptions de la montagne Pelée (1902); j'ai recueilli depuis lors un grand nombre de matériaux nouveaux permettant de compléter cette étude. Ces enclaves sont essentiellement constituées par des plagioclases basiques, accompagnés d'hypersthène, d'augite, de hornblende et de titanomagnétite : elles ont une structure diabasique ou une structure à deux temps distincts de consolidation, dont les éléments, toujours de grande taille, sont accompagnés d'une quantité plus ou moins grande de verre incolore. Ce sont de véritables ségrégations, plus basiques que l'andésite, formées en place et nageant dans le magma à la façon de glaçons; elles rappellent d'une façon frappante certaines enclaves des andésites à hypersthène récentes, des andésites à hornblende anciennes de Santorin, des dacites de Milo, etc.

» Je les ai rencontrées aussi dans les andésites anciennes de la montagne Pelée, constituant le morne La Croix et le morne qui domine vers le nord l'emplacement de l'ancien lac des Palmistes; leur présence dans ces laves complète l'analogie frappante que celles-ci offrent avec l'andésite de l'éruption actuelle. Je signalerai aussi comme fort importante, à ce point de vue, l'existence d'enclaves tout à fait semblables, mais plus cristallines encore, dans les dacites des Pitons du Carbet, minéralogiquement différentes des andésites qui nous occupent, mais chimiquement analogues.

» J'ai observé en outre (particulièrement dans les projections du 30 août), une autre catégorie d'enclaves, holocristallines et grenues, qui constituent des norites passant à des gabbros et à des diorites; ce sont de véritables roches de profondeur, en relation intime avec le magma andésitique, mais elles en constituent un terme évolutif beaucoup plus basique. On peut y

reconnaître la forme grenue des divers types de labradorites à hypersthène qui sont si fréquents parmi les laves anciennes de l'île. Ces norites présentent des variétés leucocrates à grands éléments, quelquefois associées, sous forme de traînées ou de véritables filons, à des types mésocrates, d'ordinaire finement grenus et très amphiboliques. A l'inverse des enclaves semicristallines, celles qui sont holocristallines et grenues ont dû former des masses importantes, consolidées en profondeur; elles ont été arrachées par le magma en voie d'ascension et ont subi, au cours du réchauffement qui en est résulté, des transformations métamorphiques souvent intenses, essentiellement caractérisées par la fusion de l'amphibole et des minéraux voisins et recristallisation chondritique d'augite, d'hypersthène, d'olivine et parfois de feldspath, transformations qui ne s'observent jamais dans les enclaves semicristallines qui n'ont point changé de milieu.

» En résumé, l'éruption actuelle de la Martinique rapporte toutes les catégories d'enclaves homœogènes dont j'ai cherché depuis de longues années à suivre la production dans un grand nombre de centres volcaniques; c'est-à-dire — des enclaves de formation très profonde, holocristallines et grenues, ayant, les unes sensiblement la même composition chimique que le magma englobant, mais avec, souvent, des variations de composition minéralogique (*microtinites à cordiérite*) [1], les autres des types plus basiques, permettant de suivre les phases de l'évolution successive du magma (*norites* décrites plus haut), et enfin — des enclaves semi-cristallines qui peuvent être considérées comme des agrégats de phénocristaux de la roche et dont la production, beaucoup plus récente, se continue vraisemblablement pendant la dernière phase de l'ascension intratellurique du magma.

» A Saint-Vincent, les enclaves homœogènes [2] sont beaucoup moins variées comme origine, mais infiniment plus abondantes comme nombre. Ce volcan peut être cité comme l'un de ceux dans lesquels la quantité de ces produits est le plus considérable. Ce sont des enclaves holocristallines grenues, essentiellement caractérisées par des plagioclases basiques (allant jusqu'à l'anorthite), vitreux, accompagnés par un péridot très ferrifère, par de la hornblende, de l'augite et un peu de titanomagnétite. Certaines éruptions, et particulièrement celle d'octobre, ont rejeté une quantité considérable de morceaux transparents de feldspaths, provenant de la

(1) *Comptes rendus* de la séance précédente, p. 145.

(2) Ces enclaves sont aussi abondantes dans les tufs anciens de la Soufrière : c'est

démolition de ces enclaves, alors que dans les cendres de la vallée de la Wallibu, on rencontre des blocs de ces roches pesant jusqu'à des milliers de kilogrammes. On y distingue des types pétrographiques variés, suivant que l'élément ferromagnésien associé au feldspath est du péridot (*troctolite*), de la hornblende (*diorite*) ou du pyroxène et de l'olivine (*gabbro* à olivine). Leur structure varie de la pegmatoïde à la finement grenue. L'examen des gros blocs montre que ces types n'ont pas d'indépendance individuelle; ce sont des facies de variation d'un même magma, les termes les plus différents s'associant les uns aux autres sous forme de traînées, de lits rubanés ou entrelacés de pseudo-filons, etc.

» Toutes ces roches sont nettement plus basiques que la lave actuelle et même que les laves anciennes de la soufrière de Saint-Vincent, qui sont des labradorites à hypersthène, augite et olivine; l'hypersthène y constitue une rareté. L'évolution calcique du magma est évidente, et peut-être n'est-il pas inutile à cet égard de faire remarquer que les mêmes tufs de projection renferment avec une certaine abondance des enclaves énallogènes provenant à l'évidence du métamorphisme de roches sédimentaires calcaires qui n'affleurent nulle part dans le voisinage. La cristallinité de quelques-unes de ces enclaves métamorphiques n'est pas moins grande que celle des roches similaires de la Somma; j'y ai observé en particulier des roches à anorthite, pyroxène et wollastonite, d'autres à anorthite, pyroxène et amphibole, enfin des quartzites, riches en anorthite et en pyroxène. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des altérations congénitales du système nerveux : pathogénie de l'anencéphalie*. Note de MM. **Claude Vurpas** et **André Léri**, présentée par M. Bouchard.

« Les diverses opinions sur le mécanisme des pseudencéphalies et des anencéphalies peuvent, d'une façon générale, être groupées sous deux chefs : une première conception est celle de l'hydropisie embryonnaire (Marcot, Morgagni, Virchow); plus tard, d'après les résultats de l'examen anatomique du névraxe d'anencéphales, cette hydrocéphalie a été considérée, ainsi d'ailleurs que la plupart des malformations observées à la

---

l'une d'elles que j'ai décrite en 1893 dans mes *Enclaves des roches volcaniques* (476), d'après un échantillon que m'avait communiqué M. de Lapparent, auquel il avait été donné comme provenant de Trinidad.

naissance, comme étant de nature toxi-infectieuse [Pierret (¹), Ruffer (²), Vaschide et Vurpas (³)]. La seconde opinion est celle de l'arrêt de développement, qu'il soit dû à une compression de la tête de l'embryon par le capuchon céphalique de l'amnios [Dareste (⁴), Perls] ou qu'il ait pour origine des modifications de la lame médullaire, provoquées par des incurvations exagérées du corps de l'embryon pendant les premiers stades de la vie intra-utérine (Lebedef).

» Dans trois cas de pseudencéphalie qu'il nous a été donné d'observer, la conception de l'hydrocéphalie infectieuse intra-utérine nous a paru confirmée à la fois par l'histoire pathologique des parents, par les particularités de la gestation, par l'état anatomique des organes, aussi bien celui du système nerveux que celui des autres viscères.

» Dans les trois cas il y avait eu infection de la mère pendant la grossesse; dans l'un, congestion pulmonaire au huitième mois et accouchement prématuré à 8 mois $\frac{1}{2}$; dans le second, syphilis secondaire en pleine évolution; dans le troisième, signes d'infection utérine depuis un précédent avortement, règles irrégulières, douloureuses et abondantes, urines albumineuses.

» Dans deux cas où les membranes n'étaient pas rompues à l'entrée de la parturiente, on a pu noter un hydramnios abondant ($6^l \frac{1}{2}$ dans un cas, 5^l dans l'autre).

» L'examen anatomique nous a montré une rupture nette au niveau, soit de l'extrémité cervicale de la moelle, soit du bulbe, au-dessus desquels un tissu inflammatoire vasculo-conjonctif occupait la place du cerveau; dans un cas, on voyait à la partie antérieure de cette néoformation une petite zone de substance nerveuse cérébrale très nettement séparée des centres nerveux sous-jacents; il y avait ainsi une véritable solution de continuité entre les parties antérieures du cerveau et la moelle, à l'endroit où avait eu lieu sans doute l'éclatement du cerveau.

» Nous avons enfin noté l'existence d'une méningite très intense tout autour du système nerveux central; le tissu inflammatoire entourait les nerfs jusque dans leurs canaux osseux et enveloppait les ganglions. Dans un cas même, outre la méningite hémorragique formant à la moelle un manchon aussi épais que la moelle elle-même, il y avait une inflammation très nette de *toutes* les séreuses : le péritoine, les plèvres, le péricarde très épaissis contenaient une certaine quantité de liquide, leurs faces pariétales et viscérales étaient recouvertes de granulations brunâtres, peu adhérentes, rappelant l'aspect en langue de chat. Dans un cas, un caillot sanguin occupait tout le bassinet du rein droit.

» Les divers phénomènes que nous avons observés dans l'histoire pathologique de

---

(¹) Pierret, *Thèse Jaboulay*, 1886. — *Soc. Anthropologie*, Lyon.

(²) Ruffer, *Thèse Univ.*, Oxford.

(³) Vaschide et Vurpas, *Essai sur la psychophysiologie des monstres humains*, p. 108.

(⁴) Dareste, *Recherches sur la production artificielle des monstruosités*, p. 384.

cette monstruosité par l'examen soit des parents, soit des fœtus ont donc été les suivants : maladies toxi-infectieuses de la mère au cours de la grossesse, hydramnios abondant, inflammation particulièrement intense non seulement du système nerveux, mais encore de toutes les séreuses viscérales. L'hydramnios peut être diversement interprété : mais, qu'il soit dû à une sécrétion exagérée de la séreuse amniotique ou à l'éclatement d'une hydrocéphalie fœtale (la solution de continuité complète constatée dans un cas entre la moelle cervicale et les parties subsistantes du cerveau nous fait paraître cette seconde hypothèse beaucoup plus probable), d'une façon comme de l'autre on se trouve toujours ramené à l'idée d'une infection soit maternelle, soit fœtale. Le processus inflammatoire et hémorragique caractérisé par une méningo-myélite très intense, un tissu réactionnel de néoformation et la présence d'hémorragies, non seulement au niveau du système nerveux, mais encore au niveau d'autres viscères (bassinet du rein droit par exemple) sont la signature de l'infection.

» Nos constatations apportent une confirmation clinique et anatomique aux faits décrits par Pierret, Ruffer, Vaschide et Vurpas et montrent que :

» 1° L'anencéphalie et la pseudencéphalie ne sont pas dues à un arrêt de développement fœtal.

» 2° Elles sont dues à l'éclatement d'un cerveau en voie de développement sous l'influence de l'hypertension ventriculaire provoquée par une hydrocéphalie intra-utérine.

» 3° Cette hydrocéphalie s'accompagne d'inflammation de tout l'axe cérébro-spinal, surtout des méninges, et, dans certains cas, de toutes les séreuses viscérales.

» 4° Toutes ces lésions sont sous la dépendance d'une même cause, l'infection ou la toxi-infection.

» D'une façon plus générale, ces diverses considérations parlent dans le même sens que les récentes recherches de Charrin et Léri [1] sur les lésions des centres nerveux des nouveau-nés issus de mères malades, et portent à penser que les altérations dites *congénitales* des différents organes, du système nerveux en particulier, sont en réalité « acquises » au cours de la vie intra-utérine et sont la conséquence de toxi-infections de la mère ou de l'enfant pendant la gestation. »

---

(1) CHARRIN ET LÉRI, *Comptes rendus*, 16 mars 1903.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur les gaz organiques de la respiration dans le diabète sucré*. Note de M. **J. Le Goff**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans l'haleine des personnes atteintes de diabète sucré grave, on a signalé une odeur attribuée à l'acétone; mais la caractérisation définitive et le dosage de cette substance n'ont pas été faits.

» J'ai eu à ma disposition un homme de 42 ans, diabétique depuis 6 ans; ce malade a maigri de 10^{kg} depuis 6 mois. Il élimine chaque jour de 3^l à 5^l d'urine contenant de 40^g à 75^g de glucose et une assez forte proportion d'acétone. Ses urines prennent nettement la coloration rouge sang par le perchlorure de fer (réaction de Gerhardt).

» Les globules rouges de son sang m'ont donné d'une façon très caractéristique la réaction basophile; fixés par l'alcool et l'éther anhydres, ils se colorent par les couleurs basiques, refusant de prendre les couleurs acides.

» Il m'a été facile d'amener ce malade à faire barboter l'air qu'il expire dans un flacon laveur contenant de 250^g à 300^g d'eau distillée bouillie : pendant 15 à 30 minutes et même 1 heure par intervalles de 3 minutes suivis chacun d'un repos d'égale durée. Dans l'eau de lavage j'ai pu caractériser l'acétone par la réaction bien connue de Lieben, encore sensible avec une liqueur contenant un millionième de ce corps. J'ai obtenu un précipité caractéristique avec 250^g d'eau dans laquelle l'air expiré avait passé seulement pendant 5 périodes de 3 minutes, soit en tout 15 minutes.

» Pour doser l'acétone j'ai fait barboter pendant 30 minutes l'air expiré dans un flacon laveur muni des billes de verre mouillées par 300^g d'eau distillée bouillie; j'ai transformé en iodoforme l'acétone dissous en ajoutant à cette eau quelques gouttes d'une solution de soude et un excès de la solution suivante :

Iode	1^g
KI	10
Eau	100

» Le précipité d'iodoforme a été dosé par la méthode d'Argenson [1]. J'ai obtenu les résultats suivants :

13 juin 1903. — Quantité d'acétone éliminée par les poumons en 24 heures.......... $1^g,075$

(1) Elle consiste à transformer l'iodoforme en iodure de potassium par la potasse en solution alcoolique et à doser, par le nitrate d'argent, l'iodure formé.

» Ce même jour le malade a rendu 4^l d'urine contenant, par litre, 75^g de glucose et $0^g,885$ d'acétone.

18 juin. — Acétone éliminée en 24 heures par les poumons. $1^g,856$

» Quantité d'urine, $3^l,500$, contenant par litre $48^g,5$ de glucose et $1^g,135$ d'acétone.

26 juin. — Acétone éliminée en 24 heures par la respiration. $2^g,760$

» Quantité d'urine, $4^l,500$, contenant par litre $58^g,2$ de glucose et $1^g,212$ d'acétone.

» Il est difficile de préciser le rôle joué par l'acétone dans l'atmosphère pulmonaire, mais il est probable que ce corps doit ralentir les échanges respiratoires; d'ailleurs, on ne le rencontre que dans les cas de diabète grave.

» M. Armand Gautier m'a fait remarquer que de l'alcool et d'autres corps analogues peuvent se rencontrer aussi dans les gaz expirés et donner naissance à la réaction de Lieben; qu'il y avait donc lieu d'éliminer l'action de l'alcool en remplaçant, suivant sa méthode, la solution de soude par celle d'ammoniaque.

» Pour cela, j'ai pris 246^{cm^3} d'eau dans laquelle les gaz expirés s'étaient lavés pendant une heure. Je les ai divisés en deux parties de 123^{cm^3} : dans la première, j'ai ajouté de la soude et la solution iodoiodurée; j'ai obtenu 60^{mg} d'acétone. Dans la deuxième, j'ai ajouté de l'ammoniaque et la solution iodoiodurée. Je n'ai obtenu que 55^{mg} d'acétone. Ce résultat semble indiquer qu'à côté de l'acétone il existe, dans les gaz de la respiration des diabétiques, d'autres substances donnant la réaction de Lieben et que je me propose d'étudier. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'entretien de l'irritabilité de certains organes séparés du corps, par immersion dans un liquide nutritif artificiel.* Note de MM. **E. Hédon** et **C. Fleig**.

« L'expérience de Locke nous a appris que l'irritabilité du cœur des Mammifères persiste fort longtemps par circulation, dans les coronaires, d'un liquide nutritif artificiel ne contenant que des sels, un peu de glycose et saturé d'oxygène. D'autre part, Conheim ayant montré que, pour l'intestin, la simple immersion de l'organe dans du sang défibriné suffit pour entretenir les contractions péristaltiques pendant plusieurs heures, il y avait lieu de se demander si le même résultat pouvait être obtenu avec le liquide de Locke, ou un autre liquide mieux approprié.

» Un segment d'intestin grêle de lapin, sacrifié par saignée, est excisé et plongé dans le liquide de Locke à la température de 37°, C. Immédiatement les contractions péristaltiques apparaissent très énergiques, et l'on peut en observer les ondes avec la plus grande facilité, grâce à la transparence du liquide; ces contractions persistent fort longtemps, s'affaiblissent peu à peu et disparaissent au bout de 4 à 5 heures.

» Nous avons cherché alors à obtenir une survie plus longue, en modifiant et complétant la solution de Locke. Celle-ci manque, en effet, de beaucoup d'éléments minéraux du plasma sanguin, ou contient certains de ces éléments en trop faible proportion. Comme elle est privée de Ph, S et Mg, nous y avons introduit ces éléments, sous forme de phosphate disodique et de sulfate de magnésie, et corrélativement avons abaissé le titre en NaCl; comme, d'autre part, son alcalinité est très faible par rapport à celle du sang, nous avons augmenté la dose de bicarbonate de soude en la portant de $0^g,3$ à $1^g,5$ et même $2^g,5$ par litre. La composition du liquide ainsi modifiée devient donc : pour 1000^g d'eau, NaCl, 6; KCl, 0,3; $CaCl^2$, 0,1; SO^4Mg, 0,3; PO^4HNa^2, 0,5; CO^3NaH, 1,5; glucose, 1; oxygène à saturation. Un fragment d'intestin grêle de lapin, plongé dans ce liquide, continue à se mouvoir pendant 9-12 heures à 37°.

» Avec ce liquide et cette technique simple, on peut maintenant rechercher l'influence d'un élément chimique déterminé sur l'irritabilité.

» Locke a déjà montré, pour le cœur, que les contractions rythmiques ne persistent longtemps que si le liquide salin (liquide de Ringer qui est la base de cette composition) est additionné de glucose et saturé d'oxygène.

» Pour l'intestin, nous avons vu que la présence du glucose dans le liquide n'est pas nécessaire, et que cet organe est loin d'exiger autant d'oxygène que le cœur; car, dans un liquide sans glycose et sans oxygénation spéciale, la durée des contractions péristaltiques ne paraît pas sensiblement diminuée.

» Pour les sels, comme il a été dit plus haut, SO^4Mg et PO^4HNa^2 ne paraissent pas nécessaires, mais leur présence augmente notablement la durée de la survie. Au contraire, parmi les autres éléments, CO^3NaH et $CaCl^2$ sont absolument indispensables. Sans bicarbonate de soude ou sans sel de calcium, les mouvements péristaltiques ne persistent que peu de temps, et l'intestin devient complètement inerte; mais ses mouvements peuvent néanmoins être réveillés par l'addition de ces sels au liquide, même après plusieurs heures d'immobilité.

» L'expérience est particulièrement remarquable avec le sel de calcium. Lorsqu'on a préparé un liquide nutritif *absolument dépourvu de calcium*, l'intestin, après une période d'activité généralement très courte, devient complètement immobile. Si alors on ajoute au liquide le sel de calcium, les mouvements péristaltiques apparaissent *instantanément* et, à partir de ce moment, continuent comme dans le liquide complet. Cette expérience, d'une grande simplicité, revêt ainsi une forme très saisissante. La quantité de sel de calcium nécessaire pour provoquer le péristaltisme est d'ailleurs très inférieure à la dose indiquée dans la formule, qui est déjà plutôt une dose fortement stimulante, qu'on pourrait avec avantage abaisser à 0,05 par litre; car l'intestin peut encore accuser, par un péristaltisme évident, quoique faible et passager,

la présence de $0^{mg},002$ à $0^{mg},005$ de $CaCl^2$ par litre. D'autre part, les divers sels de Ca ont la même action que le chlorure.

» La conservation de l'irritabilité avec ce liquide nutritif se manifeste aussi pour d'autres organes que l'intestin grêle.

» Le gros intestin, le rectum, la vessie, l'utérus gravide, et en général tous les organes à fibres lisses et pourvus de ganglions, présentent des contractions rythmiques spontanées au contact du liquide. Dans un cas, les mouvements spontanés d'un utérus de lapine pleine persistèrent pendant 20 heures. D'autres organes ne présentent aucun mouvement spontané, mais conservent cependant très longtemps leur irritabilité, comme on s'en aperçoit en y appliquant un excitant artificiel. Ainsi, l'œsophage du lapin reste immobile (sauf au niveau du cardia, animé de mouvements rythmiques), mais se contracte chaque fois qu'on l'excite par un courant induit, et cela pendant plus de 12 heures.

» La durée de la survie dépend d'ailleurs de la température du liquide.

» L'intestin grêle du lapin présente déjà des contractions rythmiques vers 26°C. et, maintenu à cette température, il conserve son irritabilité plus longtemps. Si l'on refroidit très progressivement le liquide, les contractions péristaltiques continuent à une basse température (jusqu'à 15°C.). Dans le liquide refroidi à 0°C. et maintenu à la glacière, l'intestin conserve son irritabilité pendant un temps très long (5 et même 6 jours), phénomène sur lequel nous nous proposons de revenir.

» Les expériences qui viennent d'être exposées constituent une technique très simple pour diverses recherches sur la physiologie des fibres musculaires lisses et striées. Il est facile, avec l'intestin, d'étudier les contractions d'un organe ganglionnaire et l'influence de divers agents chimiques sur ces mouvements. On peut se servir d'un œsophage de lapin, relié à un myographe, pour l'étude du muscle strié des Mammifères, avec le même avantage que d'un gastrocnémien de grenouille isolé. Excité par des chocs d'induction, cet organe donne une série de secousses, et, après épuisement complet, se restaure spontanément dans le liquide nutritif.

» L'excitabilité des muscles du squelette et des nerfs moteurs peut être entretenue pendant quelques heures après la mort, par une circulation du liquide nutritif dans les vaisseaux ; mais, pour ce qui concerne les centres nerveux, ce liquide paraît impuissant à prolonger, d'une manière notable, leur irritabilité. Les neurones sympathiques périphériques paraissent, pour leur nutrition, beaucoup moins exigeants que les neurones centraux ; car il nous paraît évident que les mouvements rythmiques des organes comme l'intestin témoignent d'une intégrité de fonction des ganglions périphériques entretenue par le liquide nutritif. »

CHIRURGIE. — *De la formation du cal.*
Note de MM. V. **Cornil** et **P. Coudray**, présentée par M. Lannelongue.

« A. *Fractures fermées.* — Les expériences ont été faites sur les côtes et le radius du lapin. Les premiers phénomènes de la réparation doivent être étudiés à la surface de l'os, à une *certaine distance de la fracture.*

» Déjà, après un jour, les éléments conjonctifs du périoste prolifèrent et devenus de véritables ostéoblastes, ils forment à sa partie interne deux couches; ces grandes cellules accolées à l'os envahissent déjà les canaux de Havers superficiels.

» Au bout de *deux jours,* ces ostéoblastes, souvent en karyokinèse, accompagnent les vaisseaux qui, du périoste, pénètrent dans les canaux de Havers superficiels; ceux-ci s'agrandissent en se remplissant de cellules qui résorbent le tissu osseux voisin; le même phénomène existe dans les canaux de Havers longitudinaux. Il en résulte que, sur les coupes transversales, la périphérie osseuse est festonnée ou crénelée. Sur les coupes obliques, les dépressions de la surface paraissent plus allongées. L'os découpé ainsi à sa superficie paraît soulevé par places. C'est en ce point que va naître, au troisième jour, l'ossification nouvelle sous-périostique.

» Après *trois jours,* les ostéoblastes sous-périostiques et ceux de la moelle se sont multipliés et découpent plus profondément la surface de l'os, après avoir envahi une couche de canaux de Havers situés au-dessous. C'est au niveau des lamelles ainsi découpées que se montrent des travées ossiformes, bordées d'ostéoblastes et contenant dans leur intérieur de gros ostéoplastes, travées en continuité directe avec l'os ancien et qui doivent être considérées comme de l'os nouveau.

» Au bout de *quatre jours,* l'ossification sous-périostique est très étendue, parfois même exubérante. Des travées osseuses parties de la surface de l'os où elles sont épaisses s'élèvent du côté du périoste où elles se terminent en pointes libres, sans atteindre la portion fibreuse externe de cette membrane.

» Les *vaisseaux* anciens des canaux de Havers et du périoste qui, déjà le deuxième jour, montraient des divisions directe et indirecte de leurs cellules, pénètrent dans l'os nouveau avec le tissu conjonctif et les ostéoblastes.

» Du côté du foyer de la fracture, les extrémités présentent une modification des cellules des ostéoplastes et des signes d'ostéite raréfiante.

» Après *quatre* ou *cinq jours,* l'ossification sous-périostique étant déjà très étendue, on voit apparaître des cellules et des capsules de cartilage immédiatement sous le périoste. Les grandes cellules fusiformes se cerclent d'une mince capsule qui se colore en violet par l'hématoxyline. Les cellules plus volumineuses, plus turgides, s'entourent de la même capsule. Ces capsules cartilagineuses deviennent plus épaisses, s'écartent les unes des autres, et la substance fondamentale qui les sépare devient cartilagineuse. Cette couche cartilagineuse sous-périostique est séparée des lamelles osseuses en voie de formation par des ostéoblastes; le cartilage ne concourt généralement pas encore à l'ossification.

» C'est aussi au bout de *quatre* ou de *cinq jours* que les fragments qui ont présenté les signes d'ostéite raréfiante que nous avons signalés commencent à donner des signes de réparation.

» Des travées ossiformes se montrent à l'extrémité de ces fragments; on en voit également sur l'os ancien qui forme la paroi du grand canal médullaire. Toutes ces néoformations osseuses sont bordées d'ostéoblastes, et l'on n'y voit pas de cellules cartilagineuses.

» L'ossification médullaire se poursuit les jours suivants ainsi que celle des extrémités, en même temps qu'augmentent l'os et le cartilage sous-périostiques.

» Après *neuf jours,* l'os périostique nouveau, formé de travées anastomosées, s'unit aux travées analogues venues de l'extrémité des fragments pour former à chacune de ces extrémités une masse exubérante à la périphérie de laquelle se trouve un tissu cartilagineux abondant. Cette virole cartilagineuse très épaisse ayant, sur une coupe longitudinale, la forme d'un conoïde à base sous-périostale, s'enfonce entre les deux bouquets osseux et les sépare au niveau du centre de la fracture qu'elle remplit. Les esquilles microscopiques plus ou moins nombreuses, primitivement entourées de sang et de fibrine, sont détruites par des cellules géantes qui s'y accolent dès le quatrième jour et disparaissent vers le dixième jour.

» Lorsque les deux extrémités osseuses, au lieu d'avoir la même direction, sont disposées à angles obtus, c'est dans le sinus de cet angle que la formation ostéo-cartilagineuse est la plus abondante.

» A partir du quinzième et jusqu'au vingt-cinquième jour, ce cartilage, examiné aux bords des lamelles osseuses, offre des indices d'ossification et disparaît peu à peu, si bien qu'il n'en reste qu'un petit îlot au vingt-cinquième jour. Ce cartilage a servi à l'ossification qui unit les bouquets osseux provenant de chacune des extrémités des fragments. On observe du cartilage sérié dont les capsules s'ouvrent dans l'espace médullaire vascularisé en contact avec elles.

» Le plus souvent, la transformation osseuse du cartilage est irrégulière, les travées qui s'ossifient à leurs bords contenant, à leur intérieur, de nombreuses capsules cartilagineuses. Ces dernières peuvent s'ossifier, la cellule cartilagineuse se transformant directement en ostéoplaste. La multiplication des cellules cartilagineuses se fait par division directe ou indirecte de leurs noyaux. Le premier mode est de beaucoup le plus habituel.

» Dans le bouquet des lamelles osseuses qui s'élèvent de la surface et des extrémités des deux fragments et qui confinent au cartilage sous-périostique et au cartilage interfragmentaire, les lamelles tenant à l'os sont épaisses, tandis que celles qui s'unissent au cartilage sont minces et les aréoles qu'elles forment sont à petit diamètre.

» B. *Fractures ouvertes*. — Nous avons étudié comparativement des fractures du radius, avec plaie, chez des lapins.

» Deux fois sur trois cas, il existait du pus dans le cal lui-même sur des animaux sacrifiés au bout de 12 et de 20 jours. Nous avons constaté l'existence du cartilage dans ces deux cas. Dans la fracture de 20 jours, l'os nouveau, trabéculaire, coiffant les deux extrémités de l'os était considérable, formé de travées minces. Il y avait,

entre les deux agglomérations osseuses, une virole cartilagineuse épaisse sous le périoste, mince entre elles. Ce cartilage était en voie d'ossification très active; la plupart des travées en train de s'ossifier contenaient des cellules cartilagineuses dans leur intérieur.

» En résumé, le processus du cal est celui de l'ostéite où l'ossification nouvelle est visible dès le quatrième jour, comme l'a montré M. Lannelongue dans l'ostéomyélite. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations concernant les variations du niveau de la mer depuis les temps historiques et préhistoriques.* Note de M. **Ph. Négris**, présentée par M. Gaudry.

« On reconnaît sur la carte de l'Amirauté (*Roadstead of Santa Maura*, 1864), à l'entrée sud du détroit de Leucade, entre cette île et le continent, deux môles dirigés l'un vers l'autre. J'ai observé sur les lieux que la plate-forme supérieure de ces môles, large de 8^m environ, se trouve aujourd'hui de $2^m,40$ à $2^m,60$ sous l'eau. Elle est très sensiblement régulière, ne présentant que les irrégularités inhérentes au mode de construction par enrochement. Les deux bras laissent entre eux un espace libre de 80^m environ, avec une profondeur de 7^m à 8^m. Ils n'atteignent ni l'un ni l'autre la côte : celui de l'Ouest s'arrête à 80^m ou 100^m du rivage de Leucade, qui en cet endroit s'abaisse en pente douce sous la mer, pour atteindre contre le môle la profondeur de 3^m; ce dernier commence aussitôt à la profondeur de $2^m,60$. Le bras oriental se termine à 2^m de profondeur, contre le talus plus raide d'un îlot rocheux, qui a dû fournir les blocs de ce bras; mais il ne tarde pas à prendre, lui aussi, la profondeur de $2^m,40$ à $2^m,60$, que présente la surface des deux môles qui s'étend sur une longueur de 350^m et plus, sans compter le vide qui sépare les deux bras.

» On est en droit de conclure de ces données que le rivage occidental, tel qu'il était à l'époque de la construction des môles, se trouve aujourd'hui sous la mer, à l'origine du môle occidental, à la profondeur de 3^m : que, d'autre part, le bras oriental qui partait des carrières a empiété dès l'origine sur l'ancien rivage, pour faciliter le transport des blocs : c'est pourquoi le môle commence ici à un niveau un peu plus élevé, qu'il conserve pendant quelques mètres seulement.

» Les môles sont élevés sur un sol sableux qui exclurait toute idée de tassement, si d'ailleurs cette crainte n'était combattue par l'état régulier de la plate-forme, aussi bien sur les points où l'on a les plus grandes pro-

fondeurs qu'aux extrémités opposées, sauf tout contre l'île rocheuse, à l'Est, où la surélévation du môle a été suffisamment justifiée. C'est donc de 3^m que se serait élevée la mer depuis la construction des môles, qui doivent sans doute dater de l'établissement des Corinthiens dans le détroit où ils bâtirent l'ancienne Leucade et creusèrent un canal de navigation. Le môle paraît destiné à former un port excellent devant cette ville antique et à protéger le canal de navigation contre les apports de la mer. Comme les Corinthiens s'établirent à Leucade 2550 ans environ avant notre époque, on peut conclure que c'est depuis 2500 ans environ que la mer est montée de 3^m.

» Il est très remarquable que ce chiffre soit très sensiblement d'accord avec les chiffres trouvés par d'autres observateurs dans des régions très éloignées les unes des autres. Ainsi le professeur Anton Gnirs a trouvé que, depuis l'époque romaine en Istrie, il y a un mouvement positif de la mer de 2^m au moins (*Jahresbericht des K. u. K. Mar. Unterrealschule in Pola*, 1900-1901, p. 20, note); et le Dr Schweinfurth arrive à la même conclusion à Alexandrie (F. Noack, *Mittheilungen des K. d. Arch. Inst. Ath. Abtheilung*, t. XXV, 1900, p. 228). Il s'agit, dans l'un et l'autre cas, d'époques éloignées de nous de 2000 ans environ, et le mouvement positif est donné approximativement comme un minimum, tandis que le chiffre de 3^m, trouvé par nous, est donné comme un chiffre exact et se rapporte à 2500 ans.

» Si, d'autre part, on observe que, sur toutes les côtes de l'Asie mineure, de l'Égypte, de la Grèce, de l'Istrie, de l'Italie, les exemples d'envahissement de la mer sont nombreux, tandis que les exemples de recul de la mer sont rares et plus que douteux, on peut considérer comme démontré, dans la Méditerranée, que la mer a envahi les continents depuis 2500 ans, et que le mouvement positif est de 3^m.

» Pouvons-nous trouver le point le plus bas que la mer ait atteint dans son mouvement de régression? Les surfaces d'abrasion qui se trouvent à Modon, dans le Péloponèse, taillées aussi bien sur le flysch redressé que sur le calcaire qui perce à travers ce flysch, vont nous permettre de résoudre cette question. La carte de l'Amirauté de Modon nous montre que ces surfaces d'abrasion, qui avaient été observées pour la première fois par les géologues de l'expédition scientifique de Morée (*Géologie*, p. 338), s'arrêtent très exactement à la profondeur de 3 brasses, aussi bien à l'ouest de Modon, où Philippson marque du calcaire, qu'à l'est, où le même géologue marque du flysch. A l'est, les surfaces d'abrasion sont dues aussi

bien au flot qu'aux courants; à l'ouest, au contraire, elles proviennent seulement du flot. Il est clair que ces surfaces taillées sur des surfaces fortement redressées, dont les tranches apparaissent tout le long de la surface d'abrasion, donnent, par leur extrémité la plus profonde, le point limite que la mer n'a pas dépassé, soit que l'érosion soit due au flot ou aux courants. Cette limite est donc 3 brasses ou $5^{m},48$.

» Occupons-nous maintenant de déterminer le temps qui s'est écoulé depuis que la mer a atteint cette limite.

» Le détroit de Leucade va nous permettre de résoudre cette question. Pendant le creusement du nouveau canal de navigation M. Sakellaropoulos, le directeur des travaux, a constaté que la lagune à travers laquelle était creusé le canal présentait $0^{m},30$ à $0^{m},40$ d'eau, 4^{m} à $4^{m},50$ de boue, dont $2^{m},50$ à 3^{m} de boue molle et $1^{m},25$ à $1^{m},75$ de boue tenace, mais de même aspect, et contenant les mêmes coquilles marines que la boue supérieure. La surface de séparation des deux couches de boue se trouvait donc à très peu près à la profondeur de 3^{m}, qui correspond au niveau que devait avoir la mer à l'occupation du détroit par les Corinthiens et plutôt au-dessous. On en conclut que la boue molle s'est déposée depuis cette époque, et la boue tenace avant cette époque. La différence des deux dépôts doit sans doute tenir au trouble produit dans la lagune par les courants auxquels l'ouverture du canal donna lieu, ou à d'autres circonstances en rapport avec ce fait, telle que la plus ou moins grande salinité de la lagune avant et après l'ouverture du canal.

» Admettons les chiffres moyens de $4^{m},25$ pour la boue totale, de $2^{m},75$ pour la boue molle. Les deux espèces de boue proviennent toutes deux des eaux superficielles des côtes qui entourent la lagune. On peut admettre que les quantités de boue déposées sont proportionnelles aux temps employés pour leur formation. On trouve ainsi que, puisque la boue de $2^{m},75$ d'épaisseur a mis 2500 ans pour se déposer, la boue totale de $4^{m},25$ aura exigé 3861 ans. C'est là l'époque à partir de laquelle les boues ont commencé à se déposer dans la lagune, c'est-à-dire l'époque à partir de laquelle la mer l'a occupée, et, à ce moment, elle se trouvait à $4^{m},60$ environ au-dessous du niveau actuel, tandis que, 2500 ans environ avant notre époque, elle se trouvait à — 3. Ces profondeurs sont proportionnelles aux temps correspondants. Si nous admettons la même proportionnalité pour la profondeur limite de $5^{m},48$, nous trouverons qu'elle aura été atteinte 4566 ans avant notre époque. Mais il est peu probable que cette profondeur limite ait été atteinte, car il est certain que la mer commence son travail d'érosion au-dessous de son niveau moyen.

» Nous pouvons donc admettre que le point de régression limite a été atteint 4000 à 4500 ans avant notre époque et qu'il est compris entre la profondeur limite de $5^{m}48$ obtenue à Modon par les surfaces d'abrasion, et la profondeur de $4^{m},60$ qu'atteignent les boues dans la lagune de Leucade. »

HYDROLOGIE. — *Sur l'application de la fluorescéine à l'hydrologie souterraine.* Note de M. E.-A. MARTEL.

« L'emploi de la fluorescéine pour la recherche des relations entre les pertes et les réapparitions de rivières (imaginé par Ten Brink en 1877 et de plus en plus généralisé) a donné lieu récemment à divers Mémoires ou Notes, dont certaines conclusions me paraissent tout au moins prématurées et établissent en tout cas que ce sujet est très insuffisamment élucidé. Comme je l'étudie moi-même assidûment depuis 1896, aussi bien à l'air libre que *sous terre, en examinant la marche des eaux intérieures* parmi les obstacles qu'elles rencontrent, je demanderai la permission de fixer un peu les idées, en résumant très sommairement ce qui paraît acquis actuellement sur la question :

» 1° La solution de fluorescéine, même très concentrée, se décolore *au soleil* en moins de 24 heures.

» 2° Au $\frac{1}{20\,000\,000}$, en plein jour, mais à l'ombre, elle ne commence à se décolorer qu'au bout d'une semaine au moins.

» 3° Dans l'obscurité complète je conserve, depuis 1897, des échantillons de solutions absolument inaltérées.

» 4° La décoloration partielle par l'argile, reconnue par M. Trillat (*Comptes rendus*, 13 mars 1899) est moindre sous pression qu'à l'air libre, remarque importante, puisque j'ai montré que, dans les réservoirs des cavernes, l'eau peut atteindre plusieurs atmosphères de pression (*Comptes rendus*, 28 décembre 1896).

» 5° La fluorescéine, même dans une eau très chargée d'argile, *ne se décante pas*, contrairement à ce qui a été admis jusqu'ici; au jour sans soleil (*voir* 2°) *elle se décolore lentement, sans être entraînée par l'argile qui se dépose* au fond du vase d'essai.

» 6° La coloration n'est modifiée ni par le filtre en papier, ni par la bougie du filtre Chamberland, système Pasteur.

» 7° La vitesse de propagation souterraine peut varier dans la proportion de 1 à 200 au moins; j'ai constaté $5^{m},50$ à l'heure à Padirac (mai 1903) et 1050^{m} à l'heure à Bramabiau (septembre 1897), soit 132^{m} à 25^{km} par jour. Les causes de ralentissement dans l'écoulement des eaux souterraines sont les éboulements rocheux, amas de sable ou d'argile, rétrécissements, siphonnements ou conduites forcées, expansions en bassins; bref, toutes les diminutions de section, multiplications de frottement et stagnations.

» 8° L'accélération est produite par l'augmentation de la pente et *surtout par celle du débit* (vitesse de Bramabiau, $5^m,18$ par minute, avec débit inférieur à 1^{m^3} par seconde, et $17^m,50$ par minute avec 3^{m^3} par seconde; vitesse du Rhin à Ragaz, 8^{km} par heure pour 200^{m^3} par seconde et 4 pour 1000 de pente; vitesse de la Tamina à Ragaz, 3^{km} par heure, débit 9^{m^3} par seconde et 50 pour 1000 de pente; *le torrent coule moins vite que le fleuve* (août 1900).

» 9° Les expériences de Ten Brink et Knop (1877) au Danube-Aach et de MM. Miquel et Dienert (*Rapports de la Commission de Montsouris sur les sources du bassin de la Seine*, 1901-1903) ont fourni des vitesses égales à celles de la fluorescéine, pour les dissolutions de sel et la levure de bière (et même parfois inférieures).

» 10° La *remise en marche* de colorations souterraines est bien l'œuvre des crues internes; mais, en raison de l'absence de décantation (§ 5° et 17°), on ne doit pas se prononcer encore sur la façon dont elle se réalise; je pense qu'elle provient d'une baisse qui, après le jet de la fluorescéine, arrête l'eau colorée de bassins de retenue, momentanément privés d'écoulement, puis remis en mouvement (voire même anastomosés) par une *chasse* de crue. Elle peut aussi être *fictive*, par subdivisions inégales du cours souterrain.

» 11° Les eaux troubles des torrents glaciaires et des crues diminuent, jusqu'à l'annulation complète, la coloration même très forte.

» 12° Mais l'expérimentateur peut remédier à cela par la décantation ou le filtrage des particules argileuses (§ 5° et 6°).

» 13° Il est exact que la propagation de la fluorescéine semble moins rapide que celle de l'eau qui la véhicule; en eau très calme, j'ai trouvé, à Padirac (22 mai 1903), une vitesse de 12^m par heure pour la tête d'une coloration et de 4^m seulement pour la queue, soit un retard des $\frac{2}{3}$ pour la fin de la couleur. En espaçant les jets de couleur, les derniers finissent toujours par rejoindre les premiers.

» Mais il pourrait bien y avoir là (le fait étant contraire aux conséquences physiques de la parfaite incorporation moléculaire de la fluorescéine dans l'eau, § 5° et 6°) une illusion, produite par une notion insuffisante des conditions matérielles de l'écoulement, et surtout des variations incessantes de vitesse causées par les obstacles rencontrés. Ici, surtout, la circonspection s'impose.

» 14° En tout cas, ce retard, s'il est réel, et surtout les risques de retenue dans l'argile (§ 4°) qui peuvent aboutir à la dilution et à l'invisi-

bilité complètes, en cas de très long ou de très lent parcours, permettent de dire qu'un résultat négatif tiendra le plus souvent à la trop petite quantité de fluorescéine employée. Quel que soit l'inconvénient d'un excès de coloration, c'est le seul moyen de compenser les nombreux éléments d'insuccès des expériences. Et le précieux fluorescope de MM. Trillat et Marboutin doit être utilisé bien plus comme correctif de ces éléments que comme moyen d'épargner la substance ou d'en restreindre les effets.

» 15° Il faut jeter la fluorescéine, non pas lentement et par petites quantités à la fois, mais, au contraire, rapidement et abondamment, afin de commencer toute expérience avec le maximum possible de coloration.

» 16° L'absence de décantation se manifeste aussi sous terre : à Padirac, du 23 mai au 7 juin 1903, avec 750^{g} de fluorescéine, j'ai maintenu coloré, pendant 15 jours, un bassin de 5000^{m^3} à 6000^{m^3}, sans qu'aucune trace de couleur soit demeurée ensuite perceptible (à l'œil nu), même sous 5^{m} de profondeur; la décoloration a été lente et progressive à partir du troisième jour.

» 17° La propagation de la couleur en eau très calme se fait en minces filaments vasculaires, à la surface ou entre deux eaux, mais *sans chute vers le fond* (§ 5° et 17°).

» 18° Toute expérience devrait être faite de préférence lors des crues et même dans les trois états d'eaux basses, moyennes et hautes, les différences de résultats devant être éminemment instructives. »

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 13 juillet 1903.

Exposition universelle internationale de 1900. *Rapport général administratif et technique*, par M. Alfred Picard, Membre de l'Institut; t. III. 4e Partie: *Palais et autres édifices ou bâtiments généraux de l'Exposition universelle internationale de* 1900; *parcs et jardins; tour de* 300^{m} (suite). — 5e Partie : *Eaux; force motrice; éclairage*. Paris, Imprimerie nationale, 1903; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Recherches sur les instruments, les méthodes et les dessins topographiques, par le Colonel A. LAUSSEDAT, Membre de l'Institut; t. II. 2e Partie : *Développement et progrès de la Métrophotographie à l'étranger et en France.* Paris, Gauthier-Villars, 1903; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La Phthiriose de la Vigne, par L. MANGIN et P. VIALA; avec 5 planches et 55 figures dans le texte. Paris, bureaux de la *Revue de Viticulture,* 1903; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Guignard. Hommage des auteurs.)

Mémoires de la Société académique d'Agriculture, des Sciences, Arts et Belles-Lettres du département de l'Aube; t. XXXIX, 3e série, année 1902. Troyes, Paul Nouel; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société d'Agriculture, Sciences et Arts de la Sarthe; 2e série, t. XXXI, années 1902-1903, fasc. 1. Le Mans, imp. de l'Institut de Bibliographie, 1903; 1 fasc. in-8°.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 6 juillet 1903.)

Note de M. *Maurice Nicloux,* Injection intraveineuse de glycérine; dosage de la glycérine dans le sang; élimination par l'urine :

Page 72, ligne 6, *au lieu de* 2 minutes 15 secondes, *lisez* 6 minutes.
Même page, ligne 8 en remontant, *au lieu de* 30 minutes, *lisez* 30 secondes.

(Séance du 13 juillet 1903.)

Note de M. *Léopold Mayer,* Sur les modifications du chimisme respiratoire avec l'âge, en particulier chez le Cobaye :

Page 137, ligne 21, *au lieu de* Halsdane, *lisez* Haldane.
Même page, ligne 34, *au lieu de* physique, *lisez* physio-.
Même page, ligne 37, *au lieu de* respiratoire, *lisez* respiratoires.
Même page, ligne 38, *au lieu de* Héger, *lisez* Heger.
Page 139, ligne 4, *au lieu de* $31300x = 2600y$, *lisez* $31300x - 2600y$.
Même page, ligne 7, *au lieu de* Bastien, *lisez* M. Bastien.